

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA SÔNIA MATTOS

**INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DE APLICAÇÃO SERIGRÁFICA E
DA FRAÇÃO DE ÁREA DE COBERTURA NAS CARACTERÍSTICAS
SUPERFICIAIS DE REVESTIMENTOS ESMALTADOS COM MATRIZ
VITROCERÂMICA REFORÇADO COM ZrSiO_4**

Florianópolis

2011
ANA SÔNIA MATTOS

INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DE APLICAÇÃO SERIGRÁFICA E DA
FRAÇÃO DE ÁREA DE COBERTURA NAS CARACTERÍSTICAS
SUPERFICIAIS DE REVESTIMENTOS ESMALTADOS COM MATRIZ
VITROCERÂMICA REFORÇADO COM ZrSiO_4

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Florianópolis
11/03/2011

ANA SÔNIA MATTOS

INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DE APLICAÇÃO SERIGRÁFICA E DA
FRAÇÃO DE ÁREA DE COBERTURA NAS CARACTERÍSTICAS
SUPERFICIAIS DE REVESTIMENTOS ESMALTADOS COM MATRIZ
VITROCERÂMICA REFORÇADO COM ZrSiO_4

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, fevereiro 2011

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Oscar Rubem Klegues Montedo, Dr.
Co-Orientador
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fabiano Raupp Pereira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. João Batista de Oliveira Neto, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Ficha Catalográfica

MATTOS, Ana Sônia.

Influência da geometria de aplicação serigráfica e da fração de área de cobertura nas características superficiais de revestimentos esmaltados com matriz vitrocerâmica reforçado com $ZrSiO_4$ / Ana Sônia Mattos – 2011. 82p.: Il. : 21cm.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, 2011.

1. Esmaltes cerâmicos. 2. Aplicação serigráfica. 3. Design cerâmico. 4. Vitrocerâmicos.
Novaes de Oliveira, Antonio Pedro. II. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível. Aos meus pais, Ademar e Cecília, pelo esforço, dedicação e compreensão em todos os momentos desta e de outras caminhadas. Aos meus familiares, colegas e amigos que de muitas formas me incentivaram e ajudaram para que fosse possível a concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu tudo, o dom da vida.

Aos meus pais, por me ensinarem a retidão do caminho. Aos mestres, que com sua paciência, antes de me ensinarem, fizeram-me aprender.

Aos meus colegas, pelo convívio fraternal e familiar.

Aos professores, especialmente ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo e ao Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela contribuição para o desenvolvimento do trabalho, principalmente pela dedicação, paciência e empenho que demonstraram no decorrer das atividades.

Agradecimentos especiais à SATC, ao SENAI e à empresa Arte Telas por contribuírem para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho atingisse os objetivos propostos.

A todos, o meu, **MUITO OBRIGADO.**

”O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo”.

José de Alencar

RESUMO

O presente trabalho consiste na investigação sobre a influência da geometria de aplicação através de desenhos variados, bem como da fração de área cobertura de um esmalte compósito, com matriz vitrocerâmica do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) reforçado com partículas cristalinas de silicato de zircônio (ZrSiO_4), aplicado sobre a superfície vítrea de um revestimento cerâmico brilhante, cujo objetivo é otimizar a relação entre resistência ao risco e o brilho e analisar as propriedades antiderrapantes do produto, através do aumento do coeficiente de atrito. Neste contexto, investigou-se a influência da geometria da aplicação serigráfica e da fração de área de cobertura nas características superficiais de revestimentos esmaltados de um esmalte compósito, tendo uma composição vitrocerâmica do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) como matriz e partículas de silicato de zircônio (20% em massa) como reforço. Aplicou-se o esmalte compósito sobre a superfície vítrea de um revestimento cerâmico brilhante com a técnica de serigrafia. Foram ensaiadas quatro geometrias, com fração de área de cobertura diferentes, fixando o livre caminho médio entre uma geometria e seu vizinho mais próximo. Após a aplicação e queima, as peças foram submetidas a ensaio de dureza Mohs, abrasão pelo método do PEI, manchamento, coeficiente de atrito e microscopia óptica, para analisar suas propriedades físico/mecânicas. Os principais resultados mostraram que a melhor relação brilho versus risco foi obtida com a geometria circular. No ensaio do brilho, o melhor resultado obtido, foi com livre caminho médio de 0,605 mm e fração de área de cobertura de 11%. Nessa faixa o brilho obtido foi de 52,9 UB comparado com a peça lisa que apresenta 66,6 UB, sem perder a característica de piso brilhante. A resistência ao risco subiu de 3 na peça lisa, para 5 na peça aplicada com material compósito vitrocerâmico. A resistência à abrasão pelo método do PEI passou de classe III, peça lisa, para classe V na peça decorada. A resistência ao manchamento também aumentou independente do agente manchante utilizado nesse estudo. A característica de produto antiderrapante foi confirmada pelo ensaio da determinação do coeficiente de atrito onde se observa que a peça sem decoração no ensaio molhado tem um coeficiente de atrito de 0,39 e a peça decorada um coeficiente de atrito igual a 1, o que permitiu concluir que a geometria circular dentre todas as estudadas apresenta-se como melhor resultado para melhorar as características técnicas dessa tipologia de produto.

Palavras-chave: Esmaltes cerâmicos, aplicação serigráfica, design cerâmico, vitrocerâmicos.

ABSTRACT

The present work is to investigate the influence of geometry through the application of various designs, as well as the fractional area coverage of an ceramic glazes composite, ceramic matrix system LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) particles reinforced with crystalline silicate zirconium (ZrSiO_4) applied on the glassy surface of a bright ceramic tile, whose goal is to optimize the relationship between brightness and scratch resistance and slip properties to analyze the product by increasing the coefficient of friction. In this context, we investigated the influence of the geometry of the application and the fraction of the coverage area of a ceramic glazes composite ceramic composition having a system LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) as the matrix and particles of zirconium silicate (20%) as reinforcement. We applied the composite ceramic glazes on the glassy surface of a ceramic tile with bright silk-screen printing technique. Four geometries were tested, with the fraction of different coverage area, setting the mean free path between an geometry and its nearest neighbor. After applying and firing, the samples were assayed mohs hardness, abrasion by the SIA method, staining, friction coefficient and optical microscopy, to analyze their physical / mechanical. The results showed that the best brightness versus risk ratio was obtained with the circular geometry. In the assay of the brightness best result was with mean free path of 0.605 mm, and fractional area coverage of 11%. On that track the brightness obtained was 52.9 compared with the UB flat piece that has 66.6 UB, without losing the character of the shiny floor. The scratch resistance rose from 3 in the flat part, to 5 in number with applied glass ceramic composite material. The resistance to abrasion by the method of the PEI went from class III, flat piece to class V in the decorated part. The resistance to staining also increased regardless of the staining agent used in this study. The product characteristic was confirmed by the slip test for determining the friction coefficient which shows that the test piece without the decor has a wet coefficient of friction of 0.39, and decorated a number of friction coefficient equal to 1, which concluded the circular geometry of all the studied presents the best result to improve the technical characteristics of this type of product.

Keywords: ceramic glazes, silk screen application, design, ceramic, glass-ceramic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia (vista superior) obtida por MEV (aumento de 25x) da composição P20C, mostrando o design utilizado na aplicação do material vitrocerâmico: (a) material vitrocerâmico e (b) superfície vidrada do revestimento cerâmico (MONTEDO, 2005).....	33
Figura 02: Máquina serigráfica plana.....	35
Figura 03: Máquina serigráfica rotativa	36
Figura 04: Máquina serigráfica Rotocolor	37
Figura 5: Fotografias da geometria circular com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm).....	44
Figura 6: Fotografias da geometria hexágono com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm).....	45
Figura 7: Fotografias da geometria quadrado com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm).....	46
Figura 8: Fotografias da geometria triângulo com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm).....	47
Figura 9: Máquina serigráfica plana manual, uso laboratório.	48
Figura 10: Medidor de brilho BYK-Gardner.....	50
Figura 11: Equipamento para o teste de PEI.	51
Figura 12: Aplicação dos agentes manchantes.	54
Figura 13: Aparelho TORTUS: Medida do coeficiente de atrito	55
Figura 14: Macrografias da geometria circular com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos	59
Figura 15: Macrografias da geometria hexágono com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos	60
Figura 16: Macrografias da geometria quadrado com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos	61
Figura 17: Macrografias da geometria triângulo com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos	62
Figura 18: Fração de área de cobertura das geometrias estudadas.	63
Figura 19: Resultado da medida do brilho das geometrias.....	65
Figura 20: Resistência à dureza Mohs nas geometrias	67
Figura 21: Resistência à abrasão superficial PEI nas geometrias.....	69
Figura 22: Resistência ao manchamento com óleo de oliva.....	70
Figura 23: Resistência ao manchamento com verde cromo	71
Figura 24: Resistência ao manchamento com iodo	72
Figura 25: Coeficiente de atrito dinâmico (ensaio molhado)	73
Figura 26: Coeficiente de atrito dinâmico (ensaio seco)	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da frita LZS4Ax (MONTEDO, 2005)	32
Tabela 2: CET da frita LZS4Ax (MONTEDO, 2005).....	32
Tabela 3: Brilho e resistência ao risco das amostras testadas.....	33
Tabela 4: Livre caminho médio (λ) e fração de área de cobertura (fac) das geometrias desenvolvidas.	43
Tabela 5: Classe PEI de desgaste por abrasão superficial em função do número de giros no equipamento de desgaste.	52
Tabela 6: Agentes manchantes e suas ações.....	52
Tabela 7: Classes de limpabilidade.	52
Tabela 8: Agentes manchantes utilizados nos testes.	53
Tabela 9: Métodos de limpeza das superfícies de prova.	54
Tabela 10: Dureza na escala de Mohs conforme o tipo de mineral.....	57
Tabela 11: Determinação do brilho em placas cerâmicas.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM D - American Society for Testing and Materials

CET - Coeficiente de expansão térmica

ISO - International Organization for Standardization

Mohs - Escala relativa de dureza desenvolvida em 1812 pelo mineralogista alemão Frederick

Mohs (1773-1839)

NBR - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

PEI - Porcelain Enamel Institute

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Coríndon

$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ - Topázio

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ - Apatita

CaCO_3 - Calcita

CaF_2 - Fluorita

CaO - Óxido de Cálcio

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Gipsita

d – Densidade em g/cm^3

d_c – Diâmetro círculo em mm

F_{ac} - Fração de área de cobertura

h – Altura em mm da aplicação serigráfica

HCl - Ácido Clorídrico

KAlSi_3O_8 - Ortoclásio

LZS - Lítio, Zircônia e Sílica

LZS4Ax - Frita Vitrocerâmica

LZSA - Sistema vitrocerâmico composto por Lítio, Zircônia, Sílica e Alumina

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - Talco

P20C - Material compósito vitrocerâmico desenvolvido por Montedo (2005)

PbO - Óxido de Chumbo

SiO_2 - Quartzo

UB - Unidade de Brilho

ZrSiO_4 - Silicato de Zircônio

λ - Livre caminho médio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. JUSTIFICATIVA.....	11
3. OBJETIVOS	13
3.1. OBJETIVO GERAL.....	13
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1. PLACAS CERÂMICAS	15
4.2. ESMALTES	18
4.2.1. ESMALTES VITROCERÂMICOS	22
4.2.2. SISTEMAS VITROCERÂMICOS	26
4.2.2.1. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	26
4.2.2.2. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	26
4.2.2.3. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	27
4.2.2.4. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	27
4.2.2.5. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	28
4.2.2.6. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	29
4.2.2.7. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	29
4.2.2.8. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$	30
4.2.2.9. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$	30
4.2.2.10. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	31
4.3. DECORAÇÃO SERIGRÁFICA	35
4.3.1. O PROCESSO DE DECORAÇÃO SERIGRÁFICA.....	35
4.3.2. TELAS SERIGRÁFICAS	37
4.3.3. SERIGRAFIAS	40
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
5.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	42
5.2. DESIGN DA APLICAÇÃO DO ESMALTE.....	42
5.3. PRODUÇÃO DE TELAS SERIGRÁFICAS	43
5.4.1. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO	48
5.4.2. APLICAÇÃO	48
5.5. QUEIMA	49
5.6. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-MECÂNICAS DE PLACAS CERÂMICAS ESMALTADAS APÓS QUEIMA	50
5.6.1. BRILHO	50
5.6.2 ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO SUPERFICIAL	50
5.6.3. MANCHAS	53
5.6.4. MEDIDA DO EFEITO ANTIDERRAPANTE.....	55
5.6.5. MEDIDAS DE DUREZA DAS PEÇAS CERÂMICAS.....	56
5.6.6. ANÁLISE MACROESTRUTURAL	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1. ANÁLISE MACROGRÁFICA.....	58
6.2. MEDIDA DO BRILHO DO MATERIAL	64
6.3. RESISTÊNCIA AO RISCO	66
6.4. RESISTÊNCIA À ABRASÃO.....	68
6.5. RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO DAS PLACAS CERÂMICAS ESMALTADAS PRODUZIDAS	70

6.6. MEDIDA DO COEFICIENTE DE ATRITO.....	72
7. CONCLUSÃO	76
8. REFERÊNCIAS.....	79

1. INTRODUÇÃO

As placas cerâmicas esmaltadas, para pavimentos em particular, estão sujeitas, ao longo do tempo, a um desgaste superficial constante por abrasão, produzido pelo contato de materiais com dureza igual e/ou maior a dos esmaltes. A existência de bolhas e de poros no interior dos esmaltes influencia diretamente sobre algumas propriedades técnicas e estéticas da superfície esmaltada. Um desgaste abrasivo sobre a superfície esmaltada produz a abertura de poros internos (fechados) do esmalte, favorecendo a intrusão de diversos materiais como, por exemplo, poeira, agentes manchantes, líquidos, dentre outros. Esses poros superficiais afetam de maneira prejudicial às características estéticas do produto, conferindo um aspecto de sujeira (manchamento), contrariando assim a definição de que os produtos cerâmicos esmaltados são de fácil limpeza e manutenção.

Por outro lado, o mercado brasileiro, aparentemente, tem preferência em utilizar produtos esmaltados brilhantes como pavimentos. No entanto, esse tipo de produto está mais suscetível a sofrer desgaste por abrasão e riscar com maior facilidade, alterando de forma contínua suas propriedades.

Com o intuito de se buscar uma alternativa para solução desse problema, surgiu a necessidade de se desenvolver pavimentos brilhantes, porém, com as características técnicas e estéticas que garantam sua vida útil sem que ocorra um desgaste muito pronunciado ao longo do tempo. Uma solução já empregada por Montedo (2005) para melhorar as características técnicas dos produtos brilhantes esmaltados é a aplicação de uma camada de esmalte vitrocerâmico sobre a superfície de uma placa esmaltada. Portanto, a importância desse trabalho visa estudar, através da aplicação desse material sobre a forma de uma suspensão de esmalte, aplicada por serigrafia de um compósito vitrocerâmico em diferentes geometrias, a influência dessas geometrias de aplicação sobre as características superficiais de revestimentos esmaltados, como alternativa para se obter um produto que combine certo brilho e resistência ao desgaste e ao risco, preservando e ou melhorando suas características técnicas e estéticas do produto sem que haja perda considerável de brilho que venha descaracterizar o produto como brilhante.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a investigação da influência da geometria da aplicação e da fração de área coberta de um esmalte compósito, tendo uma composição vitrocerâmica do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) como matriz e partículas de silicato de zircônio (20% em massa) como reforço, aplicado sobre a superfície vítrea de um revestimento cerâmico brilhante com a técnica de serigrafia, cujo objetivo é otimizar a relação resistência ao risco versus brilho e analisar as propriedades antiderrapantes do produto através do aumento no coeficiente de atrito das peças aplicadas. Para tanto, foram ensaiadas 4 geometrias com fração de área de cobertura diferente, fixando o livre caminho médio entre uma geometria e seu vizinho mais próximo. Após a aplicação e queima das peças, essas foram submetidas a ensaio de dureza ao risco na escala mohs, abrasão superficial pelo método PEI, manchamento, medidas de coeficiente de atrito e microscopia ótica, para visualizar os esmaltes, com as diferentes geometrias, aplicados.

A estrutura do trabalho está dividida em oito capítulos assim dispostos:

- no primeiro capítulo se faz uma breve introdução do trabalho;
- o segundo capítulo traz uma explanação da justificativa do porque se realizar esse tipo de trabalho de pesquisa.
- no terceiro capítulo são apresentados aos objetivos gerais e específicos referentes ao trabalho desenvolvido ;
- o capítulo quarto versa sobre a parte da revisão da literatura, com referência ao tema abordado no presente trabalho;
- o capítulo quinto apresenta os materiais e a metodologia experimental empregada ;
- no capítulo seis são apresentados os resultados do trabalho realizado;
- no capítulo sete são apresentadas as conclusões do trabalho;
- por fim, no capítulo oito, é apresentada a lista de bibliografias utilizadas.

2. JUSTIFICATIVA

Os pavimentos cerâmicos com alto brilho ainda são a grande tendência do mercado nacional. Entretanto, com o avanço da tecnologia e com clientes cada vez mais exigentes com relação à durabilidade, à qualidade, à beleza e aos preços, as cerâmicas buscam se aperfeiçoar cada vez mais, com novos equipamentos e produtos com o intuito de satisfazer o cliente.

Atualmente, a grande oferta existente no mercado nacional e internacional de pavimentos e revestimentos cerâmicos, em conjunto com a crescente exigência por parte dos clientes, faz com que a qualidade final dos revestimentos seja convertida em um fator fundamental para o produto tornar-se mais competitivo. Um dos aspectos que mais se destaca e que confere características técnicas e estéticas ao produto é o processo de decoração.

A tecnologia de fabricação de porcelanato originou produtos de qualidade técnica e estética de elevado nível que, em muitos casos, se aproxima ao das pedras naturais. Os revestimentos cerâmicos, além das vantagens e da durabilidade provada através dos séculos, possuem as qualidades da tecnologia atualmente empregada na indústria internacional. Este tipo de revestimento se mostra apropriado para pequenos detalhes, ambientes interiores ou para ambientes exteriores. São oferecidos de maneira a satisfazerem os mais variados gostos, com padrões de estampas e texturas diversas.

Portanto, especificamente com respeito ao grês porcelânico, revestimento cerâmico com propriedades técnicas e características estéticas acentuadas, apesar de sua alta resistência à flexão e sua baixa absorção de água, quando polido sua porosidade fechada fica exposta na superfície, permitindo assim a intrusão de sujeira nos poros e reduzindo a resistência ao manchamento e ao risco já que possuem elevada quantidade de fase vítrea (50-60%).

Tradicionalmente com relação ao mercado nacional, tem-se comprovado maior preferência pelos produtos que apresentam alto brilho. Para se obter um grês porcelânico com alto brilho e, portanto, com elevada resistência ao manchamento, alguns produtores têm optado por sobrepor uma camada vítrea à

superfície livre de grãos porcelânico para diminuir a porosidade superficial. Todavia, essa camada apresenta baixa resistência ao risco.

Além do mais, considerando a alta demanda existente no mercado por produtos brilhantes de elevada resistência ao risco, Montedo (2005) desenvolveu uma solução técnico-tecnológica que está relacionada ao emprego de uma composição vitrocerâmica LZSA (matriz) reforçada, com partículas cristalinas de silicato de zircônio (20% em massa). O compósito foi aplicado sobre a superfície vítrea do revestimento já queimado, na forma de pontos circulares geometricamente distribuídos sobre a superfície a ser protegida, empregando para tanto a tecnologia de serigrafia, conhecida e existente nas empresas cerâmicas. A superfície vidrada de revestimentos cerâmicos no mercado apresenta tipicamente valores de resistência ao risco na escala Mohs não superior a 4. Assim, com a aplicação do material vitrocerâmico desenvolvido, a dureza ao risco do revestimento testado foi elevada para 8-9 na escala Mohs.

Todavia Montedo (2005) recomendou a averiguação de outras geometrias para aplicação do material compósito sobre a superfície vidrada do revestimento cerâmico para otimização das propriedades finais obtidas. Além disso, diferentes frações de área coberta (f_{ac}) poderiam ser investigadas para melhoria da relação resistência ao risco na escala Mohs e brilho superficial.

Este trabalho se propõe à investigação da influência da geometria da aplicação através de design variado e da fração de área coberta de um esmalte compósito, com matriz vitrocerâmica LZSA reforçado com $ZrSiO_4$, aplicado sobre a superfície vítrea de um revestimento cerâmico brilhante, com o objetivo de otimizar a relação resistência ao risco e brilho. Além disso, espera-se que o efeito obtido pela aplicação do esmalte possa conferir um aumento do coeficiente de atrito das placas cerâmicas o que pode torná-las antiderrapantes.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da geometria de aplicação e da fração de área coberta nas características superficiais de revestimentos esmaltados, tendo uma composição vitrocerâmica pertencente ao sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) como matriz e partículas cristalinas de silicato de zircônio (20% em massa) como reforço, aplicado sobre a superfície vítrea de um revestimento cerâmico brilhante, com o objetivo de otimizar a relação resistência ao risco versus brilho e analisar as propriedades antiderrapantes do produto através de medidas do coeficiente de atrito das placas cerâmicas esmaltadas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram fixados :

- desenvolvimento de telas serigráficas com design compreendendo diferentes geometrias e diferentes valores de livre caminho médio (λ) para verificar a influência sobre o brilho e a resistência à abrasão das placas esmaltadas obtidas;
- aplicação (por serigrafia) de diferentes frações de área coberta (f_{ac}), isto é, a relação entre a área coberta pelo esmalte composto aplicado e a área total para verificar a influência sobre o brilho e a resistência à abrasão das placas esmaltadas obtidas;
- avaliação da relação resistência ao risco versus brilho;

- caracterização do produto final através de ensaios de dureza ao risco (Mohs), resistência à abrasão superficial, PEI, determinação do brilho superficial, resistência ao manchamento e coeficiente de atrito.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. PLACAS CERÂMICAS

Placas cerâmicas ou cerâmicas de revestimento são materiais de construção civil utilizados para cobrir e dar acabamento às superfícies lisas. Tais placas cerâmicas são utilizadas em ambientes residenciais, comerciais, industriais, bem como em locais públicos. São utilizadas no revestimento de pisos, paredes, bancadas, piscinas, dentre outros, são comercialmente designados como pastilha, grês porcelanato, lajota, piso, etc.

No tocante à comercialização dos produtos no mercado nacional, existe uma grande variação de preços desde produtos que em geral podem ser considerados populares mas também sofisticados tecnicamente e esteticamente como é o caso das placas de grês porcelanato. Assim, para a escolha do tipo de material a ser empregado em determinada obra e determinado local, devem ser observadas as propriedades e especificações técnicas fornecidas pelo fabricante, além das condições do ambiente onde será aplicado.

O Brasil participa de forma significativa do mercado mundial de revestimentos. Segundo dados da ANFACER o país é o segundo maior produtor e consumidor mundial de placas cerâmicas, sendo superado somente pela China, em termos de volume. Para atingir esse patamar, o setor cerâmico tem inovado através da busca constante de aprimoramento em tecnologia, em equipamentos, processo e produtos. Proporcionada pelo processo de abertura comercial da economia brasileira, a década de 1990 foi um marco em relação à modernização das unidades, o que permitiu um aumento importante da produção e melhoria da qualidade dos produtos.

Impelido por fatores como a elevada produtividade, baixos custos de produção, disponibilidade de insumos minerais e energéticos, e mercado consumidor doméstico em franca expansão, Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC) estabeleceram-se no mercado nacional como dois dos mais importantes pólos brasileiros de base mineral, com a utilização de tecnologia de produção via seca e

úmida, respectivamente. O uso desses dois processos produtivos distintos em seu parque industrial é uma característica típica da produção brasileira.

Com relação ao processo de produção por via seca, as indústrias brasileiras que operam com essa tecnologia utilizam massa simples formada de argilas de cor de queima avermelhada, moída, em moinho de martelo ou pendular, ligeiramente umidificada e conduzida ao processo cerâmico, ou seja, prensada a seco, secada, decorada e queimada. Para a formação da massa, é empregada mistura de rocha argilosa em natura mais fundente com rocha mais plástica, parcialmente alterada.

Diferentemente do processo por via seca, a produção por via úmida dá preferência a materiais com base de cor clara, formulados com massa composta, constituída de misturas de matérias-primas minerais, dentre elas argilas, filito, caulim, rochas feldspáticas, talco, carbonatos, quartzo, entre outras, que agrupam os materiais fundentes, inertes e formadores de vidro. Essa mistura é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso, seca e granulada em *spray dryer* (atomizador), e conformada por prensagem a seco, para seguir então para a decoração e queima (JUNIOR 2010).

Entretanto, convém salientar que existe ainda um terceiro processo, através do qual a massa argilosa plástica é conformada por extrusão, processo similar ao da fabricação de lajotas, tijolos e telhas. A composição neste processo pode ser tanto por massa simples como por massa composta, moída por via seca ou via úmida. Destaca-se que este processo está cada vez mais presente no mercado, sendo esse tipo de revestimento utilizado principalmente nos produtos de padrão rústico.

Por consumir apenas um tipo de matéria-prima e fazer uso de um procedimento industrial mais simples e menos oneroso em consumo de energia térmica e elétrica, o processo de via seca tem um custo relativamente menor em relação ao de via úmida, o que o torna em um diferencial competitivo e atrativo, atendendo principalmente às faixas mais populares de mercado.

Esse processo é considerado uma das maiores conquistas da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos, pois foi com o seu desenvolvimento que se permitiu a fabricação de revestimentos de menor custo, com características técnicas que se enquadram dentro das exigências das normas internacionais, dificilmente distinguidos dos produzidos pela tradicional via úmida.

São inúmeras as vantagens das placas cerâmicas em relação a outros materiais substitutos, entre elas podemos citar: maior durabilidade, resistência mecânica adequada, facilidade de limpeza e resistência ao ataque de líquidos. Esses revestimentos também constituem um produto não inflamável, higienicamente inerte e inorgânico, com vastas possibilidades de padrões estéticos em sua superfície.

Além do mais, esses materiais integram o grupo de minerais não metálicos das indústrias de transformação, ou seja, placas cerâmicas são fabricadas através de matérias-primas naturais argilosas e não argilosas. Ressalta-se ainda que as primeiras etapas de sua produção compreendem a preparação das matérias-primas, a conformação das peças e a queima, que pode ser realizada tanto por biqueima quanto por monoqueima, processo este atualmente utilizado na maioria das indústrias cerâmicas de revestimento.

Considerado por Junior (2010) como um importante marco inovador e estruturante da década de 1980, a queima rápida ou monoqueima é vista por Costa (2010) como uma evolução do revestimento cerâmico, caracterizada pela realização da queima do corpo cerâmico e do material vítreo (esmalte ou vidrado) utilizado como acabamento superficial, em uma única etapa, procedimento até então realizado.

Em relação à sua constituição pode-se afirmar que as placas são formadas por três camadas: o suporte ou biscoito; o engobe, que consiste na camada aplicada sobre o suporte para corrigir imperfeições e que garante a aderência da terceira camada, e, por fim, o esmalte, que consiste na camada vítrea, que por sua vez é aplicada sobre o engobe, e que tem a função de impermeabilizar e decorar uma das faces das placas cerâmicas.

Para melhorar a estética dos produtos, sobre a camada de esmalte, são aplicadas decorações por serigrafias, pastas serigráficas, ou por granilhas, frita moída em determinada granulometria. Algumas linhas desses produtos, após a queima, recebem decoração na forma de aplicação de serigrafia, seja essa na forma de uma tinta composta por um esmalte ou aplicação de ouro e/ou platina, caracterizando assim o que o mercado chama de produto de terceira queima.

4.2. ESMALTES

Os métodos de aplicação de tintas, podendo ser um esmalte cerâmico, bem como o design utilizado para a decoração da peça, constituem os principais fatores de diferenciação dos produtos cerâmicos em circulação no mercado. Sem eles, tanto um revestimento quanto uma louça seriam brancos ou de outra cor característica das matérias-primas utilizadas.

Os esmaltes são constituídos por uma mistura homogênea de materiais finamente divididos, aplicados sobre suportes cerâmicos, que, quando queimados, se fundem formando uma massa vítrea compacta, também conhecida como vidrado. Tais materiais proporcionam características funcionais às peças, entre elas: a determinação e melhoria do aspecto estético da peça cerâmica, a impermeabilização do suporte cerâmico, que facilita sua limpeza e melhora as características higiênicas, bem como o fornecimento de revestimento protetor ao suporte, que dificulta sua deterioração.

Cabe ressaltar que as fritas constituem a base principal dos esmaltes, os quais não são mais do que materiais com elevada porcentagem de fase vítrea utilizados para cobrir determinadas superfícies, apresentando-se como um líquido de cor branca (a elevadas temperaturas) podendo apresentar cores características mediante a introdução de um pigmento adequado.

Por esta razão, à base (frita), são adicionados componentes que, de acordo com seu papel, podem ser classificados em refratários, fundentes, opacificantes e corantes. Entre os refratários mais comuns, encontram-se o quartzo, a alumina e o silicato de zircônio (ZrSiO_4). Os fundentes são constituídos de feldspatos ou metais alcalinos e alcalinos terrosos. Argilas são materiais plastificantes. Opacificantes como o silicato de zircônio aumentam o índice de alvura dos esmaltes e diminuem os seus coeficiente de expansão térmica.

Quanto aos tipos de esmaltes e camadas com funções específicas e normalmente usados na indústria de revestimento cerâmico, pode-se citar os seguintes;

engobes – são camadas com composição química intermediária entre o esmalte e a massa cerâmica e que estão localizados entre a massa cerâmica e o

esmalte. São muito utilizados quando se deseja melhorar o acordo dilatométrico entre a massa e o esmalte, servem de fundo de preparação para aplicação de esmaltes quando a massa é de coloração escura e é frequente em azulejos ou produtos porosos cuja absorção de água é maior que 10% já que neste caso é muito comum o surgimento da mancha da água. Geralmente são compostos por 20-35% de frita e o restante de matérias-primas, principalmente argilas, feldspato, alumina e zircônio.

esmaltes transparentes - são esmaltes constituídos de um frita amorfa e /transparente, frequentemente chamada, na indústria, de frita cristalina. Pode ser aplicada sobre o engobe ou sobre o esmalte. Inicialmente, sua composição apresentava teores de PbO em torno de 10-15%. Entretanto, devido ao alto custo, problemas de meio ambiente e saúde dos trabalhadores, o chumbo foi sendo substituído. Atualmente, a grande maioria das cristalinas utilizadas são isentas de PbO e contém altos teores de boro, sódio e potássio.

esmaltes mate - podem ser divididos em duas categorias básicas:

- mates de cálcio: são os tipos mais utilizados nos processos de monoqueima, com teores de CaO que podem variar de 10 a 30%, podendo ou não conter zircônio;

- mates de zinco: adições de fritas mate de zinco são empregadas tanto em bi-queima como em esmaltes de monoqueima. Podem ou não conter chumbo;

esmaltes brancos - são vidrados amplamente utilizados na produção de monoporosa basicamente opacificados com silicato de zircônio, sendo que as fritas brancas também são muito utilizadas na composição de esmaltes para piso;

esmaltes de alta resistência à abrasão - são aqueles utilizados para a produção de pisos das classes PEI IV e V. Têm normalmente alto ponto de amolecimento e elevados teores de zircônio, alumina e cálcio.

Os esmaltes podem ser aplicados nos suportes por diversos métodos, que se dividem basicamente em dois grandes grupos: por via úmida (são incluídos nesse grupo os engobes, bases, serigrafias e esfumaturas de cobertura) ou por via seca (as granilhas, pós, peletes e/ou granulados e atomizados). Após a aplicação, podem ter aspecto opaco, mate, transparente ou brilhante, apresentando uma ampla variedade de cores e texturas.

Experimentos relacionados ao brilho têm se baseado nos fatores de reflexão e na busca de geometrias que conduzam à melhor percepção de variações

de aparência. A reflexão da luz nas superfícies não segue um mesmo padrão e pode mudar de acordo com a direção de incidência e visualização, onde algumas direções apresentam maior refletividade do que outras. Abitante (2004) relata que a avaliação do brilho é significativamente mais complexa do que a da cor por envolver atributos geométricos relacionados à distribuição espacial da luz.

A reflexão especular varia conforme o índice de refração, o índice de absorção e com o tipo de acabamento da superfície. Pode-se modificar o brilho superficial ou explicar a mudança do mesmo a partir destas condicionantes. Abitante (2004) fala que, se um determinado lote de placas cerâmicas apresentar variação de brilho em relação ao padrão, algum dos fatores mencionados a seguir devem ter se modificado:

- composição química do vidrado;
- caminho óptico percorrido;
- presença de cristais na matriz vítrea;
- textura das superfícies.

A composição e as características das tintas empregadas na indústria variam de acordo com sua forma de aplicação e resultado desejado. Enquanto a composição e características dependem da forma de aplicação, o resultado depende principalmente do efeito funcional ou estético que se deseja obter no produto final e do tipo de suporte a ser esmaltado. O resultado final também determina o tipo de esmalte a ser utilizado.

Nos últimos anos, houve considerável progresso em relação aos padrões estéticos empregados na superfície das placas cerâmicas por meio da aplicação de esmaltes e elementos decorativos. Dentre eles pode-se destacar: aplicações por campana, aplicações a seco, e até mesmo novas técnicas de decoração, que podem apresentar diferentes aplicações.

A aplicação do esmalte no suporte pode ser realizada por gotas (aplicação com cabine de disco), cortina contínua e, nos sistemas mais atuais, por meio de rolos (contato). Dentre os sistemas de aplicação de esmalte por cortina contínua, destaca-se a aplicação de esmalte por campana.

A esmaltação por campana é feita por meio de um equipamento constituído por uma cascata parabólica, pela qual desliza o esmalte proveniente de um depósito de esmalte localizado na parte superior do sistema. No interior desse

depósito existe uma malha cilíndrica que serve para amortecer a perturbação produzida pelo suporte no trajeto. A campana, normalmente de aço inoxidável ou de metal cromado, deve ter uma textura superficial extremamente lisa para evitar oscilações da película de esmalte. A principal característica é a de distribuir quantidades de esmalte do centro até as bordas do suporte no sentido de movimento. Quanto maior for a velocidade da passagem da peça, menor será a quantidade de esmalte depositada sobre ela. Para a aplicação em campana, o esmalte geralmente apresenta densidade elevada, aproximadamente $1,80 \text{ g/cm}^3$, tempo de escoamento de 45 a 50 s medidos em Copo Ford nº 4. O ajuste da quantidade de esmalte a aplicar pode ser feito de duas maneiras: atuando sobre a quantidade de esmalte a alimentar ou atuando sobre a velocidade da linha de esmaltação.

A aplicação por via a seco consiste em aplicar o esmalte seco (na forma de pó, granilha ou aglomerado) sobre uma camada ainda úmida de esmalte base, recém aplicado, com o objetivo de fixar as partículas secas sobre a superfície da peça. Entretanto, para evitar irregularidades indesejadas na superfície da peça, durante a aplicação do esmalte, não devem ser produzidas segregações por diferenças de tamanhos das partículas, nem acumulação de material em diferentes regiões da peça. Para tanto, é necessário que se disponha dos equipamentos apropriados, e também que o material a ser aplicado apresente uma distribuição de tamanho de partículas adequada e boa fluidez. Em determinadas situações, para fixar melhor o material granulado depositado, são empregadas colas ou ainda recobrimento na forma de uma segunda camada de vidrado, aplicado em geral a disco. Visando obter efeitos decorativos específicos, uma cola é aplicada sobre a camada de esmalte base já seca, mediante serigrafia, para que durante a aplicação dos grânulos secos à superfície só sejam fixados aqueles que foram depositados sobre o ligante. A utilização de diferentes tipos de granilhas ou aglomerados e a combinação adequada da aplicação a seco com técnicas de esmaltação via úmida proporcionam inúmeros efeitos decorativos.

Essa técnica, que inicialmente foi desenvolvida com o objetivo de obter novos efeitos decorativos, é atualmente considerada uma das mais adequadas para obtenção de superfícies vidradas de alto desempenho técnico, bem como elevada resistência à abrasão e resistência ao risco (Mohs). Com base no tamanho de partícula do material que se aplica e no processo de obtenção, estes

produtos se classificam em pós, granilhas e aglomerados.

4.2.1. ESMALTES VITROCERÂMICOS

Os avanços tecnológicos na área de vitrocerâmicos proporcionaram diversificadas utilizações para esses materiais, não só no setor de construção civil, mas também em setores como o da engenharia, da medicina e até mesmo o doméstico têm encontrado aplicação. Tal fato ocorre principalmente em razão de sua boa resistência mecânica e química e elevada dureza superficial associada à elevada resistência à abrasão.

De acordo com Strnad (1986), os vitrocerâmicos são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual, obtidos a partir de vidros suscetíveis à cristalização controlada. Os elevados valores de dureza e de resistência à abrasão estão diretamente associados à natureza das fases cristalinas desses materiais policristalinos e ao forte estado de tensões residuais a que ficam submetidos, os esmaltes, após processos de queima, visto que seu coeficiente de expansão térmica linear pode ser baixo.

Segundo Strnad (1986), os vitrocerâmicos podem ser considerados materiais compósitos não porosos, consistindo de cristais arbitrariamente orientados muito finos (da ordem de nanômetros), distribuídos uniformemente ao longo da matriz vítrea. Estas características refletem em um grande número de propriedades dos vitrocerâmicos, que os diferenciam dos materiais cerâmicos convencionais, já que suas propriedades dependem das propriedades intrínsecas dos cristais formados e da fase vítrea formada e também da morfologia e tamanho das fases formadas, sua distribuição e quantidade. Em geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados por apresentarem:

- tenacidade relativamente maior que a dos materiais cerâmicos convencionais e vidros;
- resistência à flexão, à abrasão e ao risco, relativamente elevadas;
- ampla faixa de coeficientes de expansão térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico aos materiais

obtidos;

- alta resistividade elétrica;
- alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
- podem ser facilmente coloridos;
- podem ser opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

Após inúmeras pesquisas realizadas com o intuito de se encontrar agentes nucleantes que favorecessem de forma eficiente a cristalização volumétrica, entre aos anos de 1966 e 1976, na Rússia, nos EUA e na Suécia, surgiram novas perspectivas no que se refere ao desenvolvimento de vitrocerâmicos por meio da sinterização a partir do pó do precursor vitrocerâmico (vidro). Tornou-se, assim, possível obter estes materiais em ciclos produtivos relativamente curtos, além da utilização de equipamentos industriais já existentes em muitas fábricas (RABINOVICH, 1985).

Neste sentido, diz-se que os vitrocerâmicos sinterizados têm sido obtidos a partir do processamento (conformação) do pó e de posterior tratamento térmico, combinado de sinterização e cristalização. Portanto, ao conjunto de transformações ativadas mediante um tratamento térmico apropriado, dá-se o nome de sinterização, pois, nele, a redução da superfície específica do material e sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente. Tal processo se dá mediante redução da energia livre do sistema, que é conseguida através de:

- diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato da partícula;
- diminuição do volume do poro;
- eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não-equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa de pó, sendo residual do processo de conformação;
- eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidade sólida mútua ou pela reatividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

Os principais mecanismos de sinterização segundo Barsoum (1997) são seguintes:

a) sinterização no estado sólido: no estado sólido não ocorre fusão ou formação de fase líquida durante a sinterização, o transporte de matéria ocorre por difusão.

b) sinterização com fase líquida: nesta etapa uma das fases presentes funde e o transporte de matéria ocorre por movimento capilar do líquido formado e da difusão através deste. Salienta-se que é importante observar que a quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido e que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido

O processo de sinterização pode ser descrito por um modelo composto de três etapas:

1) primeira etapa: forma-se uma ponte entre partículas em contato, denominadas “neck”. O centro das partículas aproxima-se muito pouco e, como consequência, as partículas de pó ainda mantêm sua identidade. A retração é pequena;

2) etapa intermediária: também conhecida como densificação, nesta etapa há forte crescimento do neck e cada partícula começa a perder sua identidade. Ocorrem forte retração e aumento da densidade aparente. A porosidade ainda é aberta;

3) etapa final: os poros diminuem de tamanho e assumem a forma arredondada. Como consequência, perde-se a conexão entre eles e a densidade aparente pode se aproximar da teórica (cerca de 90 a 95%). Além disso, ocorre o coalescimento.

Já a cristalização pode ser compreendida como o fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável, ao ultrapassar a temperatura de *liquidus*, devido à redução de sua energia. Nestes casos, a cristalização recebe o nome de devitrificação. Tammann (Apud NAVARRO, 1991) estabeleceu os princípios iniciais gerais que governam o fenômeno da devitrificação. Segundo ele, a substância vítrea possui energia livre maior do que aquela referente ao seu equilíbrio termodinâmico e, sob condições apropriadas, elas podem se transformar em espécies cristalinas estáveis, pois este fenômeno é oposto à natureza do vidro.

A devitrificação é composta basicamente por dois mecanismos: a nucleação e o crescimento de cristais. Enquanto a nucleação é de considerável

importância na determinação da morfologia do cristal, o crescimento de cristais é um processo altamente crítico na formação da estrutura cristalina em uma escala microcristalina.

4.2.2. SISTEMAS VITROCERÂMICOS

4.2.2.1. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$

O sistema silicato de lítio utilizado na obtenção de vitrocerâmicos apresenta como principais fases cristalinas o metassilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) e o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). O agente nucleante deste sistema é o P_2O_5 , adicionando de 1 a 4% em massa, a taxa de nucleação aumenta de cerca de 10^9 para $10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. O tratamento térmico bem como a quantidade de aditivos existentes no sistema são responsáveis pela natureza da fase cristalina formada. Segundo Strnad (1986) os aditivos presentes, como K_2O , Na_2O e Al_2O_3 , formam com SiO_2 uma fase vítrea residual neste sistema. Concentrações superiores a 3% em peso de K_2O auxiliam na formação de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, enquanto que Na_2O aumenta a separação de $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. A adição de Al_2O_3 retarda a cinética de cristalização e possibilita, em quantidades maiores do que 5% em massa, a precipitação de espodumênio- β . Em quantidades mais elevadas de SiO_2 , acima de 80% em massa, o quartzo pode também ser separado, especialmente a temperaturas mais altas de tratamento térmico.

Como propriedade importante dos vitrocerâmicos obtidos por esse sistema, destaca-se produtos com elevado coeficiente de expansão térmica, gerando aplicabilidade na preparação de materiais fotoplásticos e fotocerâmicos.

4.2.2.2. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Nesse sistema a formação dos cristais de vidros e a habilidade de conformação dos fundidos são intensamente comprometidos pela existência de separação de fase líquida metaestável na região entre 7 e 55% molar de Al_2O_3 a uma temperatura de 1000°C (STRNAD, 1986). O aumento do teor de Al_2O_3 no fundido inicial leva a convergência do fundido a formar cristais durante o

resfriamento, fundidos contendo mais do que 55% molar de Al_2O_3 não mostram separação da fase líquida e cristais de mulita com um tamanho de até 5 μm são desenvolvidos durante o resfriamento. Entre 950°C e 1150°C observa-se que a cristalização da mulita produz material de grãos muito finos, consequência da separação da fase líquida. Em temperaturas elevadas ocorre formação da cristobalita.

Para extinguir a separação de fase líquida, evitando a formação de cristobalita em altas temperaturas e assim obter a cristalização de mulita com grãos maiores, são acrescentados quantidades de até 10% molar de agentes modificadores como BaO, CaO, Na_2O e K_2O .

Os vitrocerâmicos baseados na mulita apresentam como uma das importantes propriedades, alta estabilidade térmica (até 1500°C), enquanto que estes permanecem transparentes até a temperatura de 1200°C.

4.2.2.3. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Segundo Strnad (1986), os vitrocerâmicos baseados no Sistema Aluminossilicato de Lítio são, basicamente, substâncias com baixo coeficiente de expansão térmica, onde a principal fase cristalina pode ser uma solução sólida metaestável de quartzo- β ou uma fase estável de espodumênio- β ou eucryptita- β . A composição inicial, o tratamento térmico e os agentes nucleantes empregados determinam o tipo de fase cristalina formada. Para obter uma alta taxa de nucleação são empregados com maior êxito os óxidos modificadores TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 ou uma mistura destes.

4.2.2.4. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Esse sistema é caracterizado por uma alta tendência à separação de fases. Dentre as possíveis fases cristalinas estáveis obtidas neste sistema, pode-se citar a cristobalita, tridimita, cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), esteatita ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), forsterita ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), dessas fases a cordierita é a fase mais importante deste sistema. As soluções sólidas de quartzo- β e petalita-Mg representam as fases cristalinas metaestáveis mais importantes. Os óxidos TiO_2 e ZrO_2 ou uma mistura destes, são os melhores agentes nucleantes para a cristalização volumétrica deste sistema. Strnad (1986) descreveu que um tratamento térmico entre 830°C e 930°C forma, como principal fase cristalina, uma solução sólida de quartzo- β . Entre 850°C e 1150°C outras fases cristalinas são separadas, tais como espinélio, esteatita ou mulita, variando de acordo com a composição do vidro precursor. Acima de 1150°C há um aumento considerável do teor de cordierita em detrimento de outras fases cristalinas. Os materiais vitrocerâmicos pertencentes a este sistema possuem baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência mecânica, estabilidade a altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e transparência às ondas de radar.

4.2.2.5. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Nesse sistema a cristalização volumétrica ocorre com maior dificuldade, porém diversos agentes nucleantes podem ser utilizados, tais como CaF_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 e Cr_2O_3 sendo o óxido de cromo o que obtém maior eficiência na formação dos cristais. As fases cristalinas diopsídio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), guelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e fluorita (CaF_2) podem ser desenvolvidas dependendo da composição do vidro precursor e da temperatura de tratamento térmico.

Segundo Strnad (1986) esses materiais vitrocerâmicos têm boa resistência mecânica, resistência química e excelente resistência a abrasão. O produto comercial de sucesso pertencente a este sistema foi denominado Slagsitall, baseado nas fases cristalinas wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), obtido a partir de escórias de aços na antiga União Soviética.

Fluoretos e sulfetos de metais pesados foram usados como agentes nucleantes em concentrações de 0,2 a 0,4% a temperatura de 800°C.

4.2.2.6. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

Esse sistema é marcado pela existência de duas ou mais fases cristalinas, durante o resfriamento não ocorre mudança de fase, o que atribui a esses materiais vitrocerâmicos boas propriedades mecânicas e químicas. No entanto, devido à formação tardia das fases cristalinas, este material apresenta baixa densificação, que em grande quantidade das fases resulta em porosidade na etapa final de sinterização. Esmaltes vitrocerâmicos para o uso em revestimentos cerâmicos do tipo gres porcelânico podem ser desenvolvidos a partir deste sistema, com o objetivo de aumentar a resistência à abrasão (LEONELLI et al., 1998). Usando-se teores de SiO₂ superiores a 50% em massa é possível a obtenção das fases cristalinas anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂), cordierita (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), mulita 3Al₂O₃.2SiO₂) e diopsita (CaO.MgO.2SiO₂).

4.2.2.7. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA CaO-BaO-Al₂O₃-SiO₂

Em relação ao sistema anterior Leonelli et al. (1998) relata que, a troca de MgO por BaO aumenta a densificação. Esse aumento de densificação é observado no processo de cristalização e ocorre devido a diferença de densidade entre a matriz vítrea e a fase cristalina.

Valores de BaO de até 40% em massa permitem a obtenção de vidros com valores mais altos de densidade, sem perda das propriedades mecânicas. Teores superiores a 40% em massa originam as fases wolastonita e aluminossilicato de bário, que aumentam a porosidade.

4.2.2.8. VITROCERÂMICOS BASEDOS NO SISTEMA $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

A fim de melhorar as propriedades químicas, físicas e mecânicas do sistema anterior Leonelli et al. (1998), sugere a adição de zircônio em teores de 16% em massa no vidro precursor. As principais fases formadas são a wolastonita e um silicato de zircônio e cálcio ($2\text{CaO.ZrO}_2.4\text{SiO}_2$). A retração linear média é alta (9 a 12%), mas a porosidade pode ser reduzida a menos de 1% para as melhores amostras sinterizadas.

4.2.2.9. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Estudos realizados por Oliveira (1997) mostraram que a adição de ZrO_2 a um vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ atribuem ao sistema melhoria na durabilidade química e melhorias nas propriedades físicas e estruturais do vidro. A adição de óxido de zircônio aumenta a densidade do vidro, com a elevação da concentração de ZrO_2 aumenta a densidade da estrutura devido o zircônio ser mais denso e, a partir de certa quantidade, o zircônio muda o número de coordenação, assumindo valores maiores, aumentando as forças de ligação da estrutura do vidro, compactando e estabilizando a estrutura. A presença deste óxido confere uma redução no coeficiente de expansão térmica do vidro, aumento da densidade, grande aumento da durabilidade, aumento da microdureza e uma notável tendência à cristalização.

O sistema LZS pode ser definido como um sistema ternário cuja origem é de um sistema binário $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ onde se adicionaram valores de ZrO_2 , na sua estrutura, contribuindo para uma diminuição do coeficiente de expansão térmica, aumento da densidade, da dureza e da resistência ao ataque químico, proporcionando também uma maior tendência à cristalização (OLIVEIRA, 1997). Oliveira et al, (2000) constatou que vidros do sistema LZS com teores de até 11% em mol de ZrO_2 apresentaram transição vítrea a 600°C e um pico de cristalização a 860°C , associado à formação das fases silicato de zircônio e dissilicato de lítio. Os vidros formados com estas composições são transparentes (OLIVEIRA et al,

1998). Leonelli et al (1998) também verificou em seus estudos a formação das fases cristalinas dissilicato de lítio e silicato de zircônio para o sistema LZS durante o processo de sinterização, obtendo uma melhora significativa das propriedades mecânicas e químicas para fração de zircônia igual a 23% em massa.

4.2.2.10. VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

Montedo (2005) realizou um estudo objetivando investigar as potencialidades de um novo sistema vitrocerâmico, a partir de uma das composições do sistema LZS, escolhido por apresentar resultados interessantes de resistência mecânica e química, porém com elevado coeficiente de expansão térmica (CET) para aplicações como esmaltes para cerâmica de revestimento. Seu estudo consistiu em substituir parcialmente na composição LZS parte da zircônia por alumina, com intuito de conseguir a cristalização da fase espodumênio- β , que possui baixo CET. Com essa mudança, obteve-se um novo sistema vitrocerâmico denominado LZSA.

A frita que obteve o melhor resultado passou a ser chamada como LZS4Ax, cuja composição química é mostrada na Tabela 1. Esta frita possui composição molar aproximada $19\text{Li}_2\text{O}.8\text{ZrO}_2.64\text{SiO}_2.9\text{Al}_2\text{O}_3$ e possui CET conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 1: Composição química da frita LZS4Ax (MONTEDO, 2005)

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
% em massa	59,39	13,57	15,61	8,64	0,31	0,70	0,09	0,22	0,62	0,02	0,82

Tabela 2: CET da frita LZS4Ax (MONTEDO, 2005)

Temperatura (°C)	700	800	900
CET (25 a 325°C) ($\times 10^7$ °C ⁻¹)	52,8 \pm 2,1	51,6 \pm 1,8	51,4 \pm 1,7

Segundo os estudos de Montedo (2005), este novo sistema não poderia ser utilizado, na forma que foi concebido, como camada de proteção de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato, pois ao aplicar uma camada desse material sobre a peça esmaltada brilhante de grês porcelanato, descaracterizava seu objeto de estudo, o produto apesar de brilhante apresentava resistência ao risco em torno de 4 na escala Mohs.

Assim, foram realizados estudos com a introdução de partículas de reforço de Al₂O₃, SiO₂ ou ZrSiO₄, ao vitrocerâmico LZSA (material compósito), o que resultou na composição denominada por Montedo (2005) P20C, que continha 20% em massa de ZrSiO₄ no vitrocerâmico LZS4Ax. Esse material compósito apresentou excelente resultado em relação a resistência ao risco, à resistência mecânica e às demais características dos vitrocerâmicos, porém sem brilho. Para solucionar esse impasse, produto brilhante com elevada resistência ao risco, Montedo (2005), encontrou uma solução viável por meio da aplicação do compósito vitrocerâmico, na forma de pontos circulares geometricamente distribuídos sobre a superfície da peça a ser protegida (camada vítrea), na forma de serigrafia, utilizando um design específico (Figura 1), design este, desenvolvido com livres caminhos médios e frações de área de cobertura diferentes. Desta forma, obteve-se o mesmo valor de livre caminho médio (λ), conforme resultados por ele obtido demonstrado na tabela, para cada ponto aplicado em relação ao seu vizinho imediatamente próximo, empregando a melhor relação volume de aplicação por área aplicada.

Tabela 3: Brilho e resistência ao risco das amostras testadas

Composição	$\lambda = 0$ Fac =100		$\lambda = 0,248$ Fac =23,1		$\lambda = 0,353$ Fac =19,8		$\lambda = 0,605$ Fac = 10,9		$\lambda = 0,678$ Fac = 6,1		$\lambda = \infty$ Fac = 0	
	B	M	B	M	B	M	B	M	B	M	B	M
P	8,5	5	69,5	7	73,5	7	77,8	<7	84,8	<7	96,2	4
P10C	3,6	7	33,5	9	52,2	7	59,1	<7	64,3	<7		
P20C	6,4	6	42,8	8	71,2	8	72,6	<7	75,8	<7		

λ : livre caminho médio, em mm;

fac: fração de área coberta, em %;

B: brilho superficial, em unidades de brilho (UB);

M: resistência ao risco na escala Mohs.

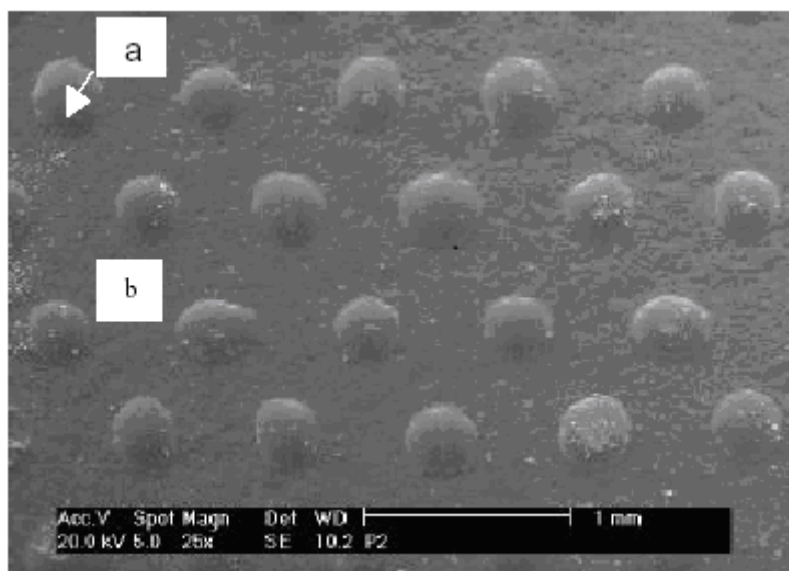


Figura 1: Micrografia (vista superior) obtida por MEV (aumento de 25x) da composição P20C, mostrando o design utilizado na aplicação do material vitrocerâmico: (a) material vitrocerâmico e (b) superfície vidrada do revestimento cerâmico (MONTEDO, 2005).

O melhor resultado foi obtido com o material compósito P20C aplicado como camada de proteção na forma de pontos circulares, que possuíam diâmetro de ponto (d_c) de 0,316 mm e altura (h) de 0,075 mm, dispostos com livre caminho médio (λ) igual a 0,353 mm e fração de área coberta (f_{ac}) de 19,8%. Desta forma, o produto final alcançou resistência ao risco 9 na escala Mohs e brilho superficial de 71,2 UB; foi constatado que o aumento da resistência ao risco ocorreu devido ao fato de que a camada de proteção, nas condições de aplicação,

dificultou o contato do corpo abrasivo com a superfície vidrada, de forma que os riscos gerados foram de tal ordem de grandeza que não foram vistos a olho nu (MONTEDO, 2005).

O revestimento cerâmico do tipo grês porcelânico esmaltado, cuja camada vidrada era brilhante e branca, contendo uma proteção composta pelo material compósito P20C aplicado na forma de pontos circulares, foi caracterizado como PEI 5 conforme norma NBR 13.818/97, não sendo visível a 24.000 giros, embora tenha sido classificado como classe 4 em relação à resistência ao manchamento.

4.3. DECORAÇÃO SERIGRÁFICA

4.3.1. O PROCESSO DE DECORAÇÃO SERIGRÁFICA

No setor cerâmico, a técnica de decoração mais utilizada é a serigrafia, haja vista que a superfície plana das peças cerâmicas facilita sua aplicação e a automação desta operação.

Nesse processo a impressão se dá por meio da transferência de tinta de uma malha onde está gravado o desenho para uma superfície qualquer, isto é, consiste em imprimir uma tinta sobre a peça, utilizando-se uma tela. Essa tela nada mais é que uma malha tensionada contendo um desenho (fotolito), que permite a passagem da tinta através de algumas regiões apenas.

Por exigir características específicas em cada uma de suas aplicações, o processo de serigrafia possibilita técnicas de impressão sobre qualquer objeto, não importando suas dimensões, forma ou materiais de que é composto. Entretanto, os resultados da decoração são influenciados diretamente por fatores como: desenho, tela, tinta, suporte a ser impresso e máquina serigráfica. Os tipos de serigrafias comumente utilizados pela indústria cerâmica são: plana, rotativa e rotocolor.

A máquina serigráfica plana (Figura 2) utiliza tela plana, ou seja, no processo de aplicação, tanto a peça como a tela permanecem estáticas durante a aplicação da tinta. A espátula tem um movimento alternado que pode ter lugar ortogonalmente ou paralelamente à direção de movimento das peças.



Figura 02: Máquina serigráfica plana

Quanto à rotativa (Figura 3), são utilizadas telas múltiplas e cilíndricas, constituída por uma tela com vários desenhos. A tela é enrolada sobre um suporte rotatório e cilíndrico em cujo interior, rigidamente fixada à estrutura da esmaltadeira, está localizada a espátula.



Figura 03: Máquina serigráfica rotativa

Já na rotocolor (Figura 4), a decoração é feita entre o cilindro e a peça cerâmica que se movem exatamente na mesma velocidade, isso permite que a peça cerâmica não pare sobre a linha de esmaltação ou decoração. Trata-se de uma decoração que ocorre com todos os componentes em movimento sincronizado, isto é, cilindro, tinta e peça cerâmica. O cilindro da rotocolor é feito de silicone, de modo a não sofrer transformações, deformações ou perda de consistência com o calor que emana das peças cerâmicas. Portanto, não é uma incisão passante de tipo serigráfico, nem uma incisão a carimbo de tipo flexográfico, mas sim, uma serie de incisões que cria alvéolos, onde, mediante um sistema de rotação auxiliado por uma lâmina, são preenchidas com tintas, que é transferida para a peça ao ser colocada em contato com ela.

A cada rotação, a espátula remove o excesso de tinta no cilindro antes que este toque a peça cerâmica e também, a cada rotação, limpa o cilindro sem a intervenção do operador, podendo ser definido como um sistema autolimpante.



Figura 04: Máquina serigráfica Rotocolor

Em relação à decoração, as máquinas citadas têm em comum o fato de que, para obter produtos diferenciados e esteticamente harmoniosos, faz-se necessário a aplicação sucessiva de tintas diversas por telas com desenhos diferentes. Importante ressaltar que, para garantir a reprodução da peça decorada é necessário manter constantes as características da tela, da espátula e das tintas, assim como as variáveis de operação do processo.

4.3.2. TELAS SERIGRÁFICAS

A tela é a responsável pela quantidade de tinta depositada na peça, bem como pela resolução do desenho aplicado. Ela é composta de uma moldura, em geral quadro de alumínio, uma malha de náilon ou poliéster, e a emulsão fotossensível usada na revelação do fotolito.

O processo de confecção das telas passa por inúmeras fases e a primeira delas é o tensionamento. Nessa fase o tecido é esticado para atingir a tensão ideal de trabalho, sendo que a tensão mínima é aquela suficiente para que o tecido, após sofrer uma deformação, possa retornar ao estado original e a máxima, que é aquela que causa o rompimento de malha. O controle da tensão influencia diretamente na qualidade da serigrafia e para que esse controle seja perfeito é utilizado o tensiômetro.

O tecido, nesse caso, é um conjunto de fios entrelaçados em ângulo de

90°. Os tipos comumente utilizados na produção das telas são o náilon, para telas planas, e o poliéster, para telas rotativas. Os tecidos são os responsáveis pela retenção e transferência da tinta.

As maneiras de esticar um tecido são: manual, mecânica e pneumática, cada uma com grau diferente de precisão. A esticagem manual, como o próprio nome já diz, é o método tradicional de se esticar manualmente o tecido em quadros de madeira com a ajuda de grampos ou pinças de alongamento. Por não dar uniformidade ao tecido tensionado, essa técnica não é utilizada em escala industrial.

Na esticagem mecânica, são utilizados dispositivos mecânicos que produzem forças nos dois sentidos do tecido. Isso possibilita que vários quadros possam ser esticados ao mesmo tempo, o que aumenta a produtividade.

Em relação à esticagem pneumática, pode-se dizer que são várias pinças de esticagem individuais ligadas e agindo em conjunto. As pinças são operadas por ar comprimido e o número usado depende do tamanho do quadro. Elas são construídas de tal modo que se apoiem no quadro durante o tensionamento. A tensão aplicada no tecido é também aplicada no quadro. Uma pré-tensão é aplicada no quadro automaticamente para evitar o afrouxamento do tecido após a colagem. Considerando que as pinças são presas com ar comprimido, a tensão permanece constante até o tempo da colagem.

Para que o tecido se mantenha tensionado, é necessário que ele seja fixado (colado) em um suporte, onde ficará preso. Os quadros, ou discos (no caso das telas rotativas), são os mecanismos responsáveis por manter o tecido na posição e tensão corretas. Os materiais mais utilizados na confecção dos quadros são o alumínio e o aço, devido à sua resistência, visto que materiais pouco resistentes não suportariam a tensão.

Para que o tecido seja fixado nos quadros é utilizado o adesivo. O mais empregado na indústria cerâmica é o composto por cola (constituída pelo próprio adesivo) mais o endurecedor, que devem ser misturados antes do uso nas proporções especificadas pelo fabricante.

À segunda fase do processo, dá-se o nome de emulsão e é nela que o tecido recebe uma camada de emulsão sensível à luz. Essa camada é formada por dois componentes, a emulsão propriamente dita e o sensibilizante. Como a homogeneidade e constância na camada de emulsão são muito

importantes para a qualidade final da tela, alguns cuidados devem ser tomados, tais como o pré-tratamento do tecido, processo no qual são retiradas todas as impurezas ou gorduras presentes no tecido.

A regulagem dos equipamentos é outro ponto importante no processo de emulsionamento, ou seja, as espátulas utilizadas devem estar sempre bem retificadas e livres de impurezas, sua velocidade e pressão devem seguir valores padronizados para evitar variações na espessura da camada, e a temperatura da estufa deve ser controlada, visto que uma temperatura elevada pode causar endurecimento da emulsão, impedindo que a tela seja revelada ou causando defeitos depois de pronta.

A revelação é a fase na qual a tela já emulsionada é exposta à luz ultravioleta e, logo após, revelada. Sobre a tela é colocada uma película de acetato, conhecida como fotolito, que contém o desenho a ser gravado na tela. A exposição da camada foto-sensível à luz UV causa o endurecimento das áreas descobertas deixando de ser solúvel em água. As áreas cobertas pelo desenho do fotolito permanecem solúveis e podem ser lavadas posteriormente. A esse processo dá-se o nome de foto-exposição e é feito através de máquinas, onde a tela é colocada e fixada junto ao fotolito.

A posição do fotolito em relação à tela é muito importante para não ocorrer problemas de "moare (moiré)" presente em desenhos reticulados, este problema surge quando a pontuação do fotolito não é compatível com o número e a espessura dos fios da malha. Para resolver este problema pode se alterar o tipo de tecido ou o ângulo dos pontos da retícula. Nas telas do tipo rotativas a centragem dos fotolitos deve ser mais precisa, visto que os desenhos devem sair da mesma posição no momento da decoração das peças. A posição do fotolito na tela deve obedecer à regra: o lado do fotolito onde estiver gravado o desenho deve ser virado para a tela, evitando que pontos mais finos do desenho desapareçam.

Importante destacar que durante a foto-exposição não pode haver ar entre o fotolito e a camada de emulsão. Se houver ar neste espaço a luz é refletida sobre os outros pontos da tela, danificando o desenho. Outro ponto que requer muita atenção é a lavagem da tela, visto que, se houver variações, ou seja, diferentes pressão e quantidade de água, a abertura do desenho não ficará igual.

O acabamento é a última fase do processo de confecção das telas, nele são feitos os retoques finais, verificados os defeitos e aplicado o endurecedor de

emulsão para dar durabilidade.

4.3.3. SERIGRAFIAS

A fim de se obter efeitos decorativos mais complexos e com maior grau de definição, atualmente são utilizadas telas com orifícios cada vez menores, como consequência disso, a preparação de tintas serigráficas sofreu considerável evolução. Faz-se necessário o controle do tamanho de partícula, para evitar que uma parte da tinta seja retida sobre a tela, caso não consiga atravessar os orifícios da mesma. Se isso acontece, torna-se necessário limpar a tela após determinados períodos de tempo e, além disso, por passar menos material que deveria, o efeito estético não é o desejado. Para isso, deve-se moer convenientemente os componentes das tintas (fritas, pigmentos, etc), reduzindo o tamanho de partículas abaixo dos 40 μm , e uma vez misturados com os veículos serigráficos correspondentes, evitar a formação de aglomerados, ou desagregar aqueles formados.

Os Colorifícios brasileiros em geral produzem os componentes das tintas serigráficas moendo esses produtos, por via seca ou via úmida, em moinhos de bolas de porcelana controlando o resíduo em torno de 0,5 na malha 325 mesh. Após moagem e se necessário secagem dos materiais, esses são passados num micropulverizador para evitar qualquer entupimento das telas na aplicação das tintas. Outro ponto importante a ser avaliado é a reologia da tinta, para isso são efetuados ensaios de densidade e tempo de escoamento, que variam de acordo com a tipologia de produto e método de produção.

Segundo Berto (2000), os valores característicos das tintas serigráficas dependem da abertura da malha, ou seja, o número de fios, para a malha 36 a densidade em g/cm^3 varia de 1,7 à 1,9, para a malha 68 a densidade em g/cm^3 é de 1,6 à 1,8 e para a malha 77 a densidade em g/cm^3 é de 1,6 à 1,7. Por sua vez, o fato de se utilizar telas de aberturas pequenas influi basicamente na redução do conteúdo de sólidos das suspensões, que ajuda a evitar obstruções nos orifícios das telas durante seu uso. Com isso, a viscosidade aparente sob baixos gradientes de velocidade torna-se menor, como consequência da menor aglomeração das partículas, e por estarem individualizadas pela ação mecânica correspondente, a

viscosidade resultante sob elevados gradientes de velocidade não apresenta grandes diferenças.

De acordo com Martinez (1991), os fotolitos atuais em sua grande maioria, são passados diretamente do computador a uma fotoliteira que grava através de um laser, e que variações das características da fotoliteira, do laser, material fotográfico, produtos químicos, do ciclo e temperatura da revelação, podendo dar diferenças importantes de um fotolito para outro. A retícula do fotolito, deve ser compatível com o tipo de tecido ou matriz serigráfica onde deve ser reproduzido. A proporção adequada pode ser determinada dividindo-se o número de fios da matriz serigráfica a ser utilizada por três para saber quantas linhas por centímetro linear deverá ter o fotolito. Por exemplo, para uma tela de 61# devemos usar um fotolito de 20 linhas por centímetro linear. A angulação mais indicada pelos maiores fabricantes de tecidos serigráficos, é usar 30°, 45°, 60°, pois é freqüente o surgimento do efeito conhecido por moiré quando se trabalha com 45.

O tipo de retícula mais recomendável é a redonda. Com relação a retícula é muito importante verificar-se a qualidade dos pontos, que devem ser totalmente redondos e opacos (negros), uma vez que um ponto quebrado, cinza ou com sombra ao redor do ponto vai dar problemas de revelação nas matrizes serigráficas e variação de tonalidade de uma produção para outra.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a preparação dos esmaltes deste estudo, foi utilizada uma frita vitrocerâmica do sistema LZSA desenvolvida por Montedo (2005). Esta frita possui composição molar aproximada $19\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{ZrO}_2 \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$, como mostrado na Tabela 1 e possui CET como mostrado na Tabela 2.

As placas cerâmicas, substrato, utilizadas para aplicar o esmalte na forma de tintas serigráficas são de grês porcelânico esmaltado, formato 40 cm x 40 cm, com superfície vidrada branca e com brilho, resistência ao risco 4 na escala Mohs e foram fornecidas por uma empresa da região de Criciúma.

O aditivo utilizado na fabricação da suspensão (esmalte mais veículo) é o silicato de zircônio ZrSiO_4 , fornecido por um colorifício cerâmico de Içara.

O veículo orgânico utilizado na preparação da tinta serigráfica é WB 41, veículo é a base de poliglicol, Atpég (nome comercial), o fornecedor é a Oxiten, para terceira queima da ZSCHIMMER-SCHWARZ.

5.2. DESIGN DA APLICAÇÃO DO ESMALTE

Foram projetadas diferentes geometrias para aplicação do esmalte a ser depositado nas placas cerâmicas, as quais apresentam diferentes, para uma mesma geometria, livre caminho médio (λ), distância entre uma geometria e outra e, conseqüentemente, com fração de área coberta (f_{ac}) também diferentes, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Livre caminho médio (λ) e fração de área de cobertura (f_{ac}) das geometrias desenvolvidas.

Geometrias	livre caminho médio (λ) mm	fração de área de cobertura (f_{ac})%
Círculo	0,248	27,59
	0,353	15,10
	0,605	10,96
	0,678	7,05
Quadrado	0,248	26,48
	0,353	16,22
	0,605	11,47
	0,678	8,12
Triângulo	0,248	28,42
	0,353	18,63
	0,605	13,54
	0,678	9,15
Hexágono	0,248	27,84
	0,353	16,31
	0,605	11,52
	0,678	8,12

5.3. PRODUÇÃO DE TELAS SERIGRÁFICAS

Inicialmente, foram elaborados os desenhos de cada geometria procurando realizar os desenhos com a mesma área em cada geometria em torno de $0,32 \text{ mm} \pm 0,03 \text{ mm}$, variação aceitável em se tratando de piso cerâmico, medido em um programa próprio para desenho, utilizado na empresa Arte Telas, confeccionado em Corew Draw e repassado para o Fotoshop num computador Maquinthosh, se aproximando a área fixada por Montedo, ou seja, área da figura em $0,316 \text{ mm}$ de diâmetro, e quatro livres caminhos médios fixos, também calculado pelo programa, para cada geometria desenvolvidas, para confecção dos fotolitos e posteriormente das telas, conforme ilustram as Figuras 5 a 8.

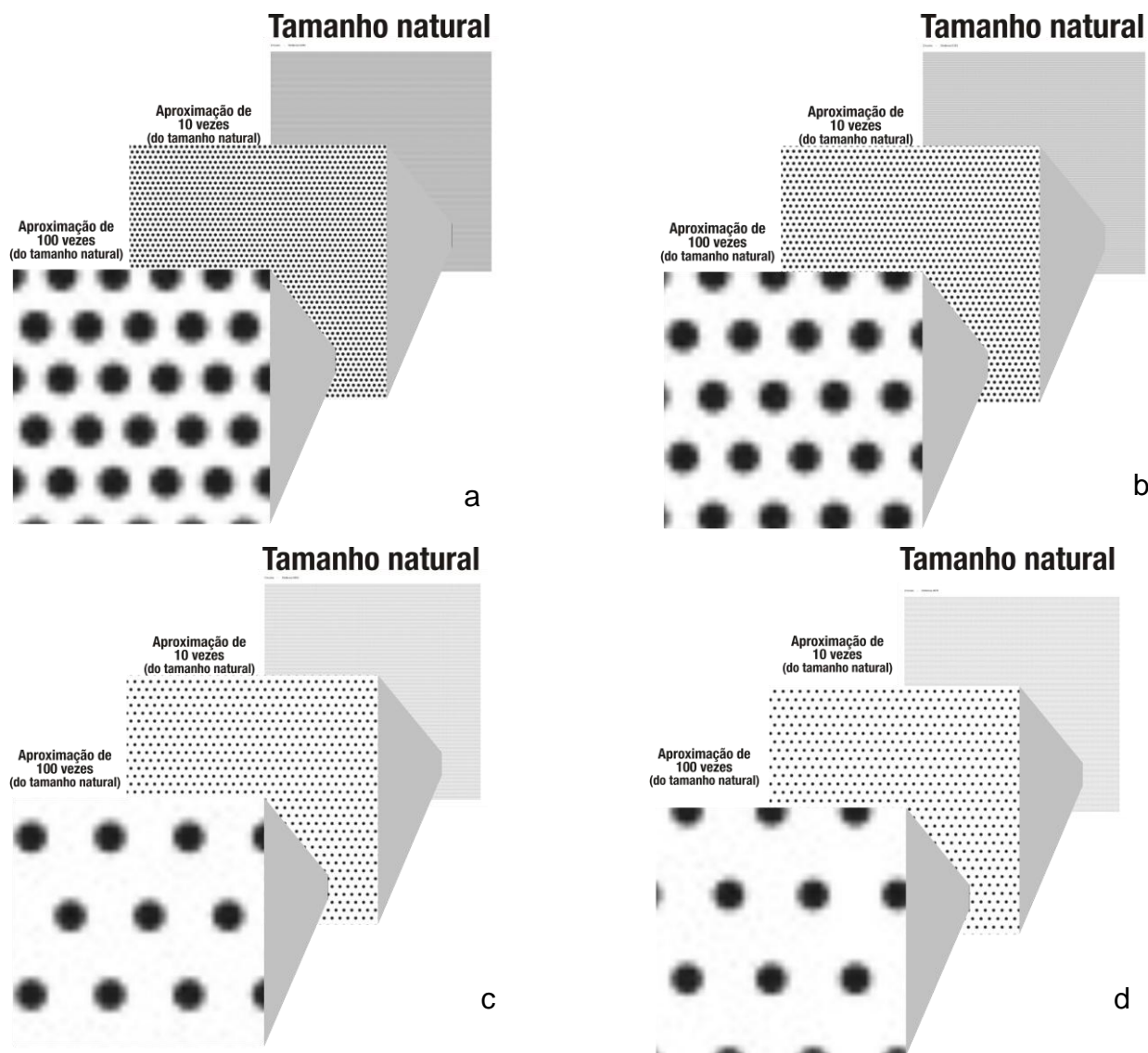


Figura 5: Fotografias da geometria circular com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm)

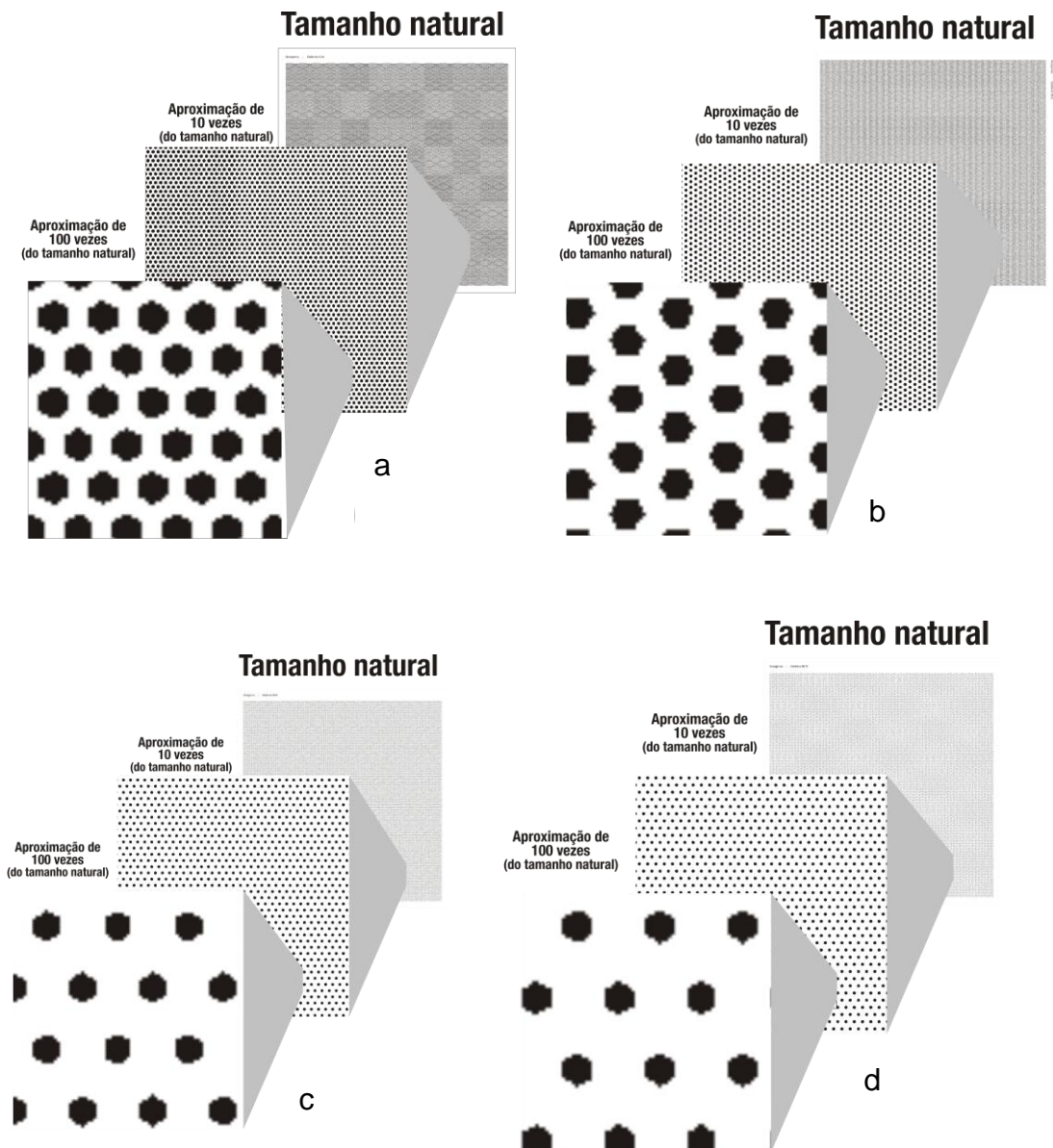


Figura 6: Fotografias da geometria hexágono com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm)

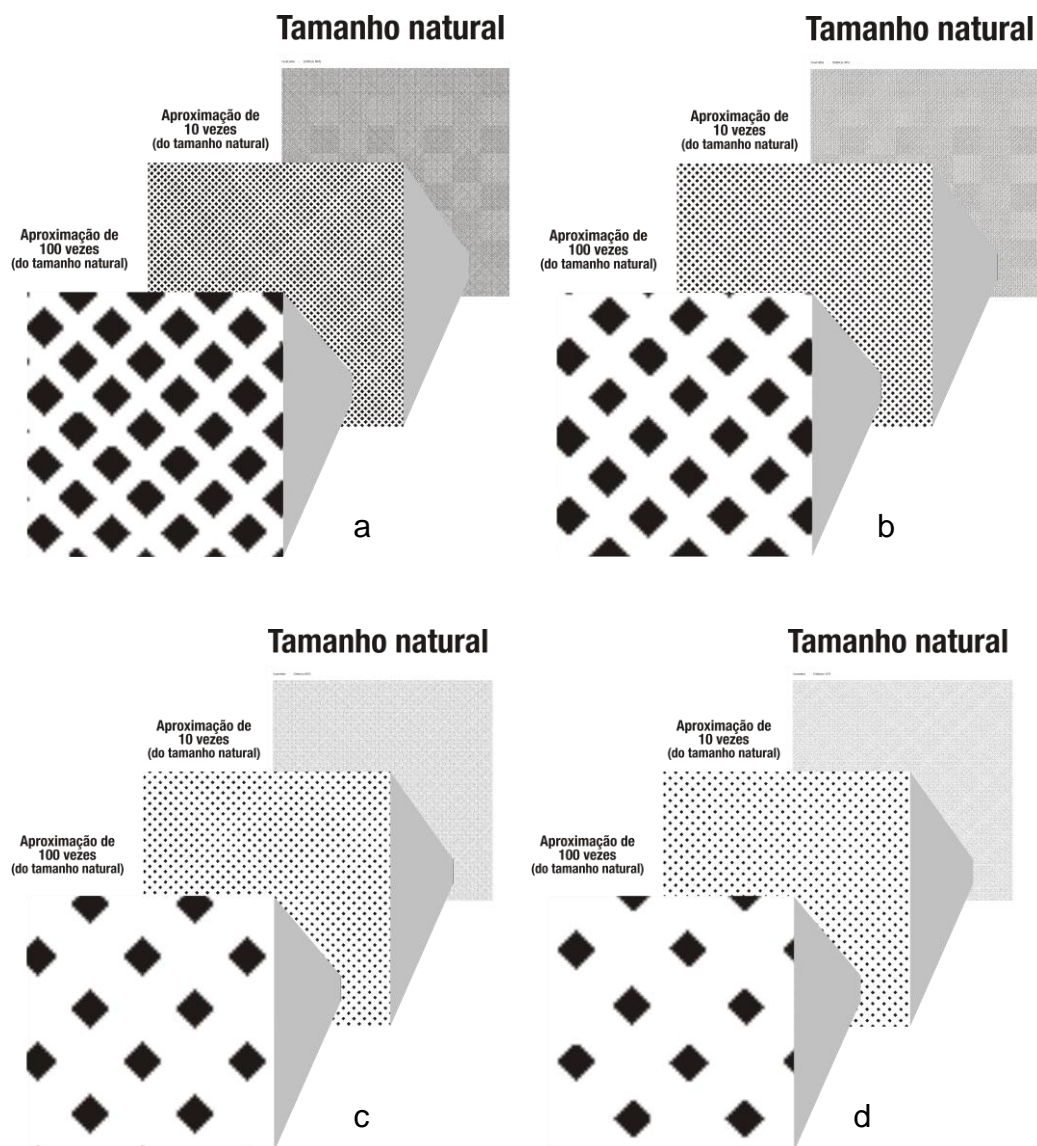


Figura 7: Fotografias da geometria quadrado com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm)

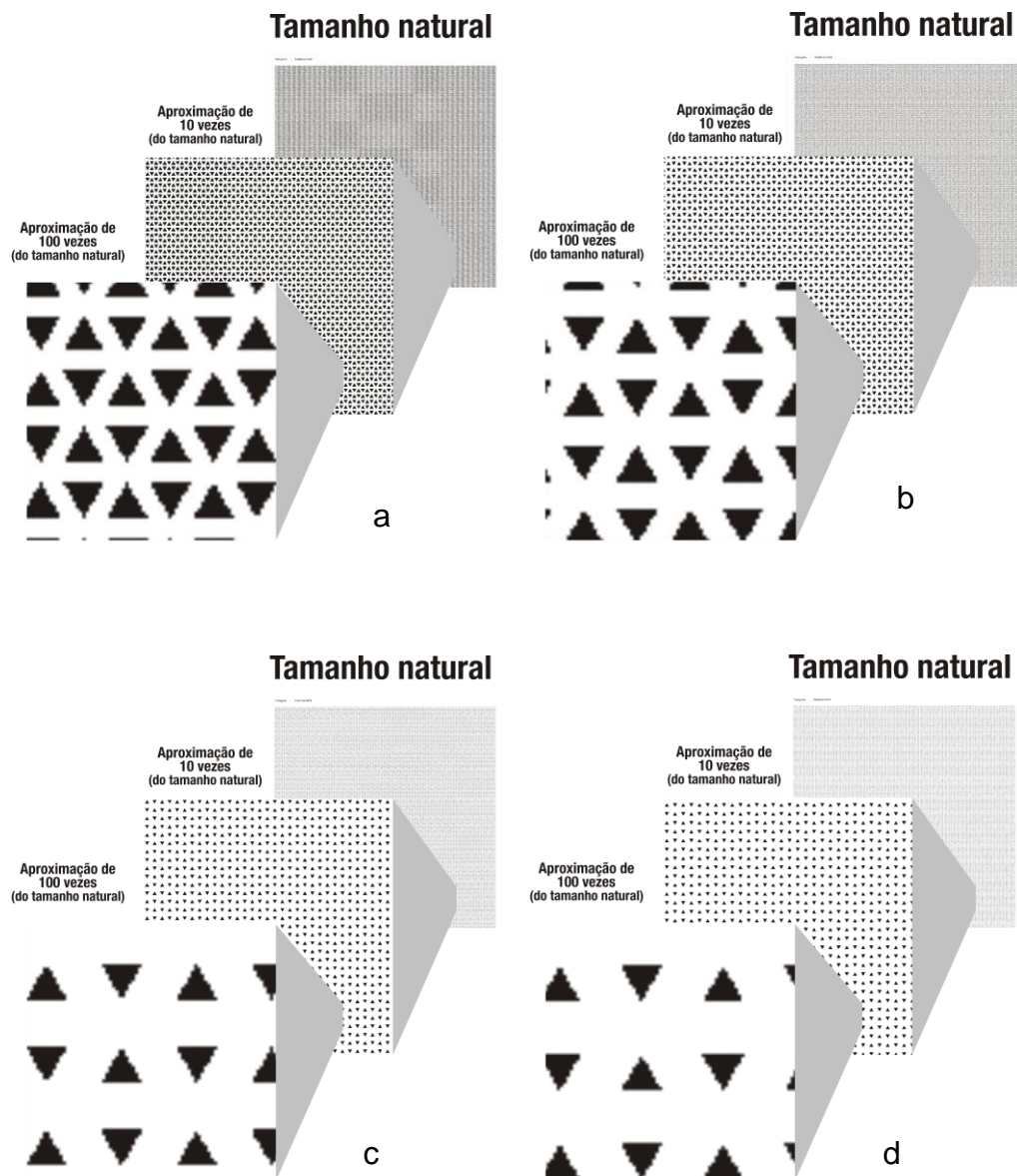


Figura 8: Fotografias da geometria triângulo com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm)

5.4. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DO ESMALTE

5.4.1. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO

A suspensão do esmalte foi preparada a partir do compósito vitrocerâmico (frita + silicato de zircônio) estudado por Montedo (2005), composição P20C, contendo 45% de veículo e 55% do material compósito frita e mais 20% de silicato de zircônio sob a forma de pó, com diâmetro médio de partícula $\leq 5 \mu\text{m}$, misturado ao veículo serigráfico sob agitação mecânica por cerca de 20 min, obtendo-se uma pasta de densidade 1800 g/cm^3 para aplicação em serigrafia.

5.4.2. APLICAÇÃO

A suspensão foi aplicada sobre a superfície do revestimento cerâmico escolhido usando-se a técnica de serigrafia plana em malha 68. As aplicações foram realizadas manualmente (Figura 09) de forma a se obter a mesma espessura de camada (h) de aplicação, para cada peça decorada, foram controladas a densidade de 1800 g/cm^3 e tempo de escoamento em copo Ford número 4 de 55 segundos.



Figura 9: Máquina serigráfica plana manual, uso laboratório.

5.5. QUEIMA

Após o processo de queima os compactos de pós adquirem as propriedades finais, sendo de fundamental importância na fabricação dos produtos cerâmicos em geral. O processo de queima ocorre em seguida à secagem e à esmaltação, sendo que a primeira tem o papel de reduzir a umidade, prevenindo o excesso de água na peça e as conseqüentes trincas provocadas pelo surgimento de bolhas de vapor. Desta forma, após a redução da umidade e o recebimento da camada de esmalte, as peças são encaminhadas para fornos contínuos ou intermitentes e submetidas a um tratamento térmico entre 800°C e 1200°C. A operação acontece em três fases, que são: aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada; patamar durante certo tempo na temperatura especificada e resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C. Em função do tipo de produto, o ciclo de queima nas três fases pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações físicas, químicas e físico-químicas, em função dos componentes da massa e dos esmaltes utilizados para acabamento, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a união de partículas com redução da porosidade.

Da eficiência dessa etapa depende o desenvolvimento das características finais dos produtos cerâmicos, como: brilho, cor, textura, porosidade, estabilidade dimensional, absorção de água, resistência mecânica e resistência ao gretamento, ao choque térmico, ao ataque de agentes químicos e manchantes, entre outros.

Neste trabalho, as placas cerâmicas foram secas em um secador estacionário de laboratório, a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h e em seguida foram tratadas termicamente em um forno contínuo a rolos com ciclo total de queima de 45 minutos e temperatura máxima de queima de 900°C.

5.6. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-MECÂNICAS DE PLACAS CERÂMICAS ESMALTADAS APÓS QUEIMA

5.6.1. BRILHO

O teste de determinação do brilho foi realizado conforme a norma ISO NBR 7724. Basicamente consiste na medição da luz refletida na superfície do material, quando essa incide com ângulo de 60°. Este resultado foi obtido com o uso de um espectrômetro que realiza leituras na faixa de 300 a 700 nm por UB. O instrumento utilizado foi o BYK-Gardner demonstrado na Figura 10.



Figura 10: Medidor de brilho BYK-Gardner.

5.6.2 ENSAIO DE DESGASTE POR ABRASÃO SUPERFICIAL

O ensaio de desgaste por abrasão superficial (método PEI – Porcelain Enamel Institute) é uma importante informação que deve ser levada em consideração para especificar um revestimento esmaltado, em função da natureza e intensidade do tráfego e possibilidade da presença de partículas abrasivas na

região de uso do produto. É amplamente difundido entre os ceramistas, o conhecimento da resistência à abrasão superficial, conforme descrito pelo procedimento da NBR 13.818/97 (Anexo D). A crítica a esse teste decorre do fato de propiciar apenas uma medida da alteração dos aspectos superficiais, pois não inclui uma medida quantitativa de perda de massa no produto. E a classificação final, segundo as 06 classes de abrasão superficial (de PEI 0 até PEI 5), é realizada através de um procedimento de análise visual, o que implica em uma parcela de subjetividade, tornando este ensaio ainda mais passível de questionamentos quanto aos resultados finais obtidos.

Ensaíram-se os produtos segundo o Anexo D da norma NBR 13818 de 1997 no LDCM do SENAI/CTCmat em Criciúma/SC. Foi utilizado, no ensaio, uma carga abrasiva de 3 g de óxido de alumínio branco fundido, 175 g de esferas de aço, 20 g de água e aparato de avaliação visual especificados e calibrados segundo descrição normativa

O aparelho da Figura 11 foi utilizado a realização do teste de resistência ao desgaste. O teste consiste em aplicar giros consecutivos sobre a peça de modo a identificar a qual padrão de resistência ela pertence conforme a tabela de resultados e classificação, (Tabela 5).



Figura 11: Equipamento para o teste de PEI.

Nos procedimentos foram usados corpos-de-prova com dimensões de 100 x 100 mm para cada classe PEI, ou seja, para cada padrão de 0 a V. Foram necessários 10 corpos-de-prova do material, o que resultou em um total de 60 peças, pois um corpo-de-prova não pode ser reaproveitado de um nível de abrasão para outro.

Tabela 5: Classe PEI de desgaste por abrasão superficial em função do número de giros no equipamento de desgaste.

Nº de Giros	PEI (Porcelain Enamel Institute)
100 giros	PEI 0
150 giros	PEI I
600 giros	PEI II
750, 1500 giros	PEI III
2100, 6000, 12000 giros	PEI IV
> 12000 giros	PEI V

O material classificado como PEI 5 também foi submetido à resistência ao manchamento do produto após o processo abrasivo. Concatenando, assim, os resultados obtidos com o anexo G da norma, com a aplicação dos reagentes, agentes manchantes, descritos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Agentes manchantes e suas ações.

Ação	Agente manchante utilizado
de ação penetrante	óxido de cromo verde em óleo leve; óxido vermelho de ferro em óleo leve;
agente de ação oxidante	solução alcoólica de iodo a 13%;
agente com formação de película	óleo de oliva

]

Tabela 7: Classes de limpabilidade.

Classificação	Resultado Obtido
CLASSE 5	a mancha pode ser removida após lavagem da peça em água quente por cinco minutos
CLASSE 4	lavagem manual/esponja ou pano macio/produto de limpeza fraco
CLASSE 3	escova rotativa por 2 minutos/produto de limpeza forte
CLASSE 2	imersão por 24 horas em solução de ácido clorídrico/hidróxido de potássio/tricloroetileno
CLASSE 1	impossível remover a mancha

5.6.3. MANCHAS

A Determinação da resistência ao manchamento está descrita na norma NBR13818 em seu Anexo G. A resistência é avaliada verificando-se a facilidade de limpeza após a aplicação de agentes manchantes nas placas cerâmicas. Utilizou-se de um corpo-de-prova para cada solução manchante, com superfície limpa e seca. Os agentes manchantes utilizados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Agentes manchantes utilizados nos testes.

Agente	Solução
agentes com ação oxidante	iodo em solução alcoólica (13g/l); óxido de cromo verde em óleo leve;
agentes com formação de película	óleo de oliva;
agentes de limpeza	água quente; produto de limpeza fraco, industrializado, não abrasivo, com ph entre 6,5 e 7,5 (detergente da marca “Limpol”); produto de limpeza fraco, industrializado, abrasivo, com ph entre 9 e 10 (pasta saponácea da marca “Compasso”);

O reagente de ataque usado foi uma solução de ácido clorídrico concentrado com densidade, $d = 1,19 \pm 0,01 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ 3% $\left[\frac{v}{v} \right]$ partes em volume. Sobre a superfície de prova, foram aplicadas quatro gotas de cada agente manchante. Em seguida foi colocado um vidro de relógio convexo, de $30 \pm 0,1$ mm de diâmetro, sobre a área da mancha e aguardou-se 24 h. Após esse período, iniciou-se o processo de limpeza, seguindo o procedimento da norma que está exemplificado na Figura 12, através do processo de limpeza descrito na Tabela 9.



Figura 12: Aplicação dos agentes manchantes.

Tabela 9: Métodos de limpeza das superfícies de prova.

Processo de retirada de manchas

lavar as placas com água quente por 5 minutos, usando um pano úmido para secar;

limpeza manual com o "produto de limpeza fraco" (detergente da marca "Limpol") usando uma esponja macia ou um pedaço de pano;

lavar a superfície com água corrente, usando um pano úmido para secar;

processo de limpeza da superfície com um "produto de limpeza forte" (pasta saponácea) utilizando a escova rotativa, durante 2 minutos; em seguida limpeza da superfície com água corrente e secagem com um pano úmido;

processo de imersão, por 24 horas, do corpo-de-prova no reagente indicado, limpando vigorosamente a superfície com água corrente e, a seguir, secando com um pano úmido. Após cada processo de limpeza, os corpos-de-prova foram secos numa estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 horas e então submetidos ao exame visual.

O resultado, visual, foi observado sem auxílio de aparelhos, observaram-se as peças a uma distância de 30 ± 5 cm, sob iluminação normal de aproximadamente 300 ± 30 lux.

5.6.4. MEDIDA DO EFEITO ANTIDERRAPANTE.

O procedimento de medição iniciou-se com a limpeza meticulosa do dispositivo de medição (apalpador de borracha), usando uma lixa de granulometria 400, com pressão suficiente para remover contaminantes e não deformar a face de contato da borracha. Antes das medidas foi realizada a regulagem do zero e do ganho, como descrito no manual do equipamento.

A superfície das amostras foi limpa com álcool etílico comercial para remover eventuais gorduras. A seguir, posicionou-se o equipamento, nome comercial TORTUS, sobre a superfície de medição acionando-o em seguida. Verificou-se o zero com a escala previamente escolhida com o apalpador em repouso e, logo após abaixou-se o apalpador até que o mesmo tocasse a superfície a ser medida. Em seguida sistema de propulsão do equipamento foi acionado tal o mesmo iniciasse seu movimento sobre a pista de placas montadas (Figura 13).



Figura 13: Aparelho TORTUS: Medida do coeficiente de atrito

O equipamento percorreu uma distância de 150 mm e o resultado indicado (coeficiente de atrito) no monitor corresponde à média dos valores adquiridos no ensaio. Este procedimento, neste experimento, foi repetido três vezes, intercalando uma limpeza no deslizador, evitando a medição na mesma

posição. O mesmo procedimento foi adotado para o teste com a superfície molhada.

Para efeito desta norma, utilizou-se o coeficiente de atrito dinâmico medido sobre superfícies molhadas com água mais agente tensoativo, Triton X100. Norma NBR 13818 Anexo N.

Coeficientes de atrito $< 0,4$ são satisfatórios para instalações normais e coeficientes de atrito $\geq 0,4$ são recomendados para o uso onde se requer maior resistência ao escorregamento.

5.6.5. MEDIDAS DE DUREZA DAS PEÇAS CERÂMICAS

As medidas de dureza foram realizadas conforme a escala de Mohs. A escala de Mohs é uma escala relativa de dureza desenvolvida em 1812 pelo mineralogista alemão Frederich Mohs (1773-1839). Este selecionou dez minerais considerados por ele os mais comuns (Tabela 10). Não é uma escala linear na medida em que a diferença de dureza entre os minerais contíguos não se mantém constante. No entanto, pela facilidade de uso é, até hoje, de uso rotineiro em Mineralogia.

Essa medida está relacionada à dureza superficial do esmalte e conseqüentemente, indica sua resistência ao risco provocado pelo atrito de materiais com diferentes durezas.

As peças foram riscadas com talco, gipsita, calcita, fluorita, apatita, apresentando desgaste ao ser utilizado o mineral ortoclásio.

Tabela 10: Dureza na escala de Mohs conforme o tipo de mineral.

Dureza	Mineral	Fórmula Química
1	Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2	Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Calcita	CaCO_3
4	Fluorita	CaF_2
5	Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
6	Ortoclásio	KAlSi_3O_8
7	Quartzo	SiO_2
8	Topázio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$
9	Coríndon	Al_2O_3
10	Diamante	C

5.6.6. ANÁLISE MACROESTRUTURAL

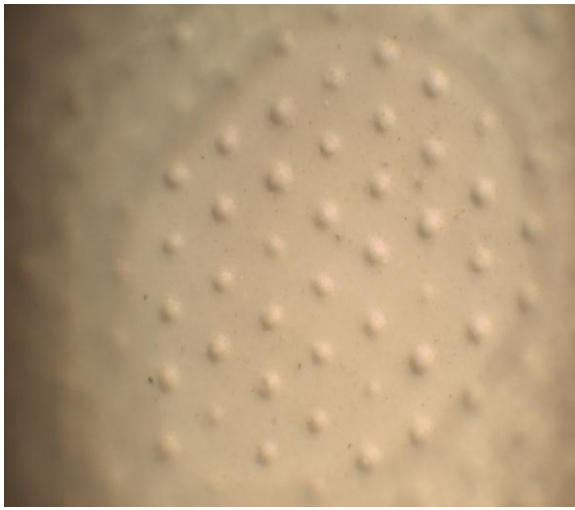
Após aplicação dos esmaltes e queima as peças foram cortadas em formatos com dimensões nominais de 50 mm x 50 mm e submetidas à análise macroestrutural em um estereoscópico OLIMPIKUS com aumento de 25 X. Por meio destas análises foi possível analisar a superfície das peças após decoradas com a serigrafia do compósito vitrocerâmico .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

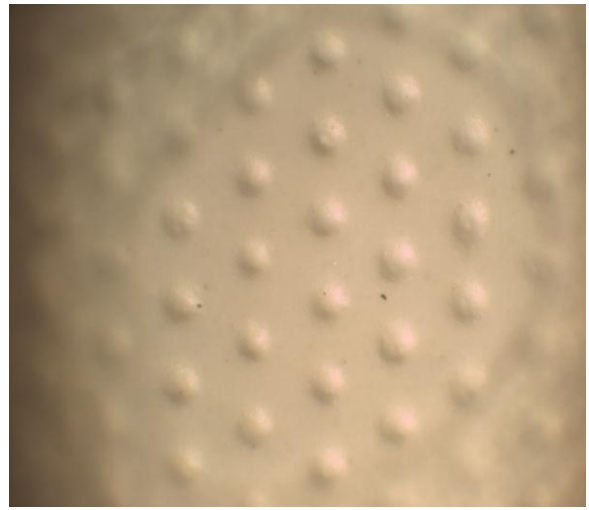
6.1. ANÁLISE MACROGRÁFICA

Na análise macroestrutural das peças realizadas no estereoscópio Olimpikus com aumento de 25 vezes submetidas a uma queima de 900 °C e ciclo de 60 minutos, observou-se que houve alteração da morfologia do objeto aplicado e formado, conforme pode ser observada nas Figuras 14 a 17. Acredita-se que essa alteração foi devida, em parte, a fabricação do próprio fotolito, como demonstrado anteriormente nas figuras 5 a 8, onde o tipo de retícula usado foi pontos totalmente redondos e opacos (negros), uma vez que um ponto quebrado, cinza ou com sombra ao redor do ponto poderia dar problemas de revelação nas matrizes serigráficas e variação de tonalidade de uma produção para outra, outra parte, da revelação das telas por se tratar de pontos milímetros em uma malha cuja angulação usada foi a de 45°, testes com malhas 32 mesh e malha 55 mesh também foram efetuadas, mas a que melhor se adequou ao desenho sem a formação acentuada de moiré foi a malha 68 mesh e com certeza ao processo de serigrafia manual onde por mais que fossem tomados os cuidados em relação a aplicação, densidade 1,8 g/cm³, tempo de escoamento de 55 segundos parte do desenho se deformou, essa deformação só foi observada após a macroscopia das peças. Como o vitrocerâmico é um material mais duro que o esmalte da peça aplicada, foi descartada mudanças referentes a pós queima das peças aplicadas com a suspensão vitrocerâmica, isto é descartou-se imperfeições das geometrias devidas a interação da suspensão com o esmalte .

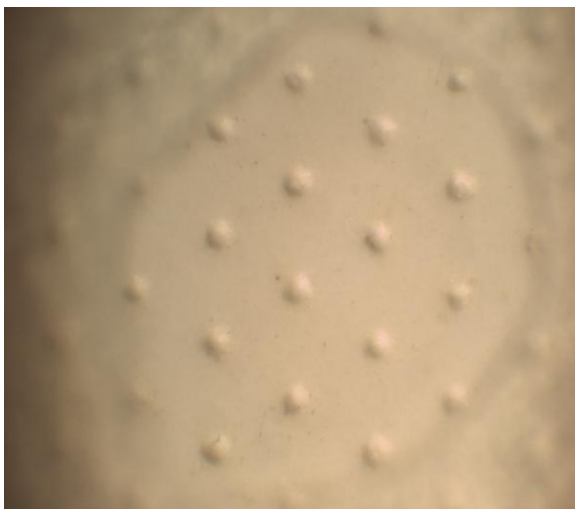
Essas alterações impuseram às geometrias um formato diferenciado dos previstos inicialmente, aproximando-se, em muitos casos, da geometria esférica utilizada por Montedo (2005) em seu trabalho.



a



b

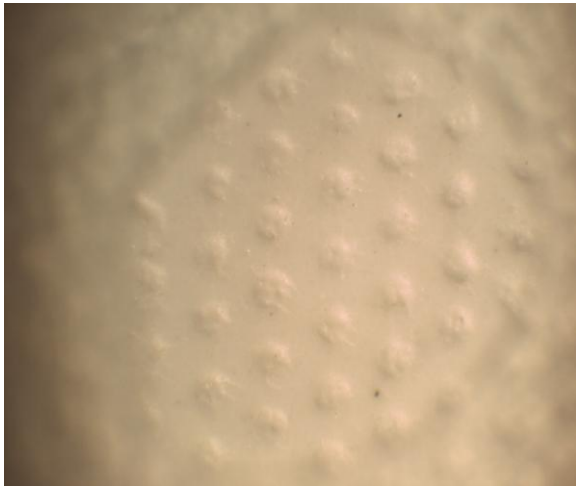


c

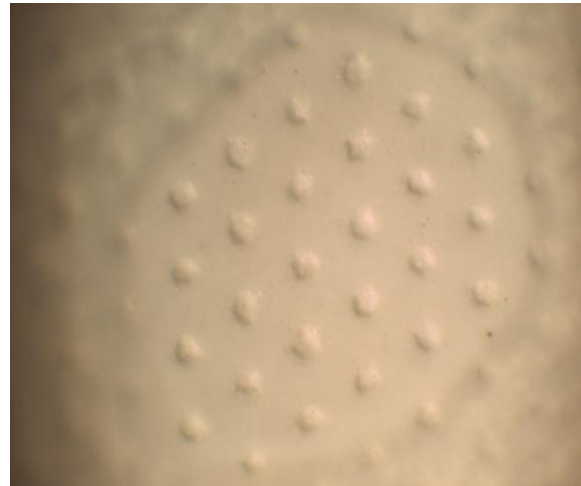


d

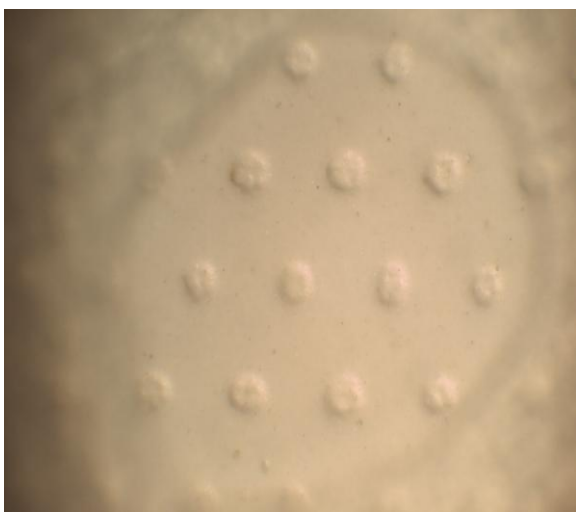
Figura 14: Macrografias da geometria circular com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos



a



b



c



d

Figura 15: Macrografias da geometria hexágono com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos

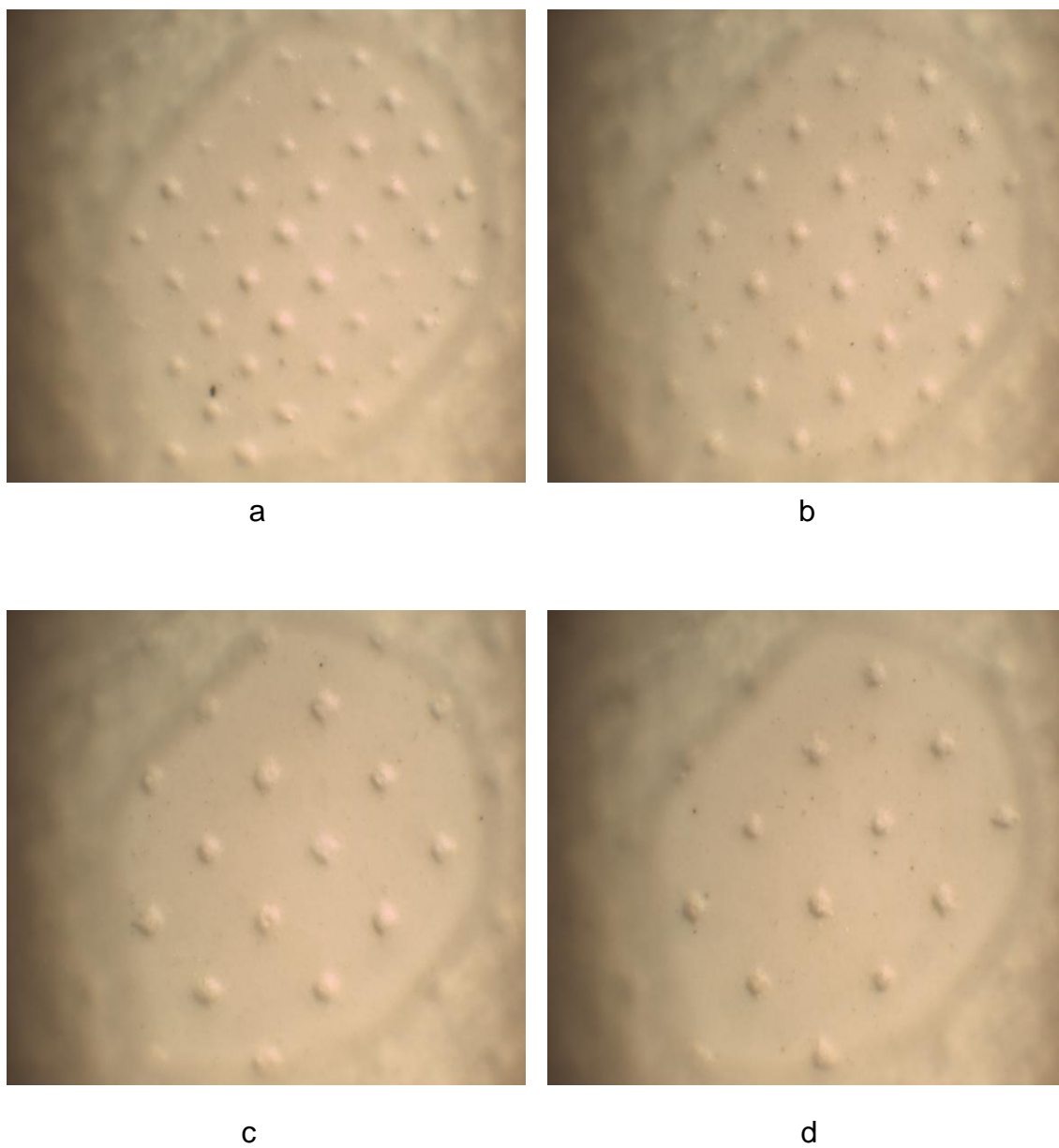
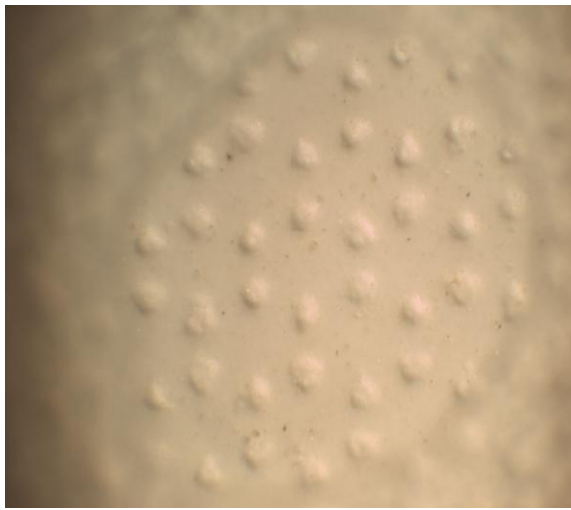
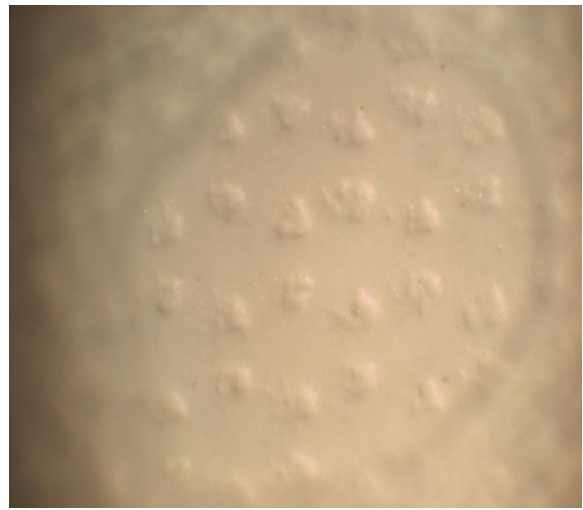


Figura 16: Macrografias da geometria quadrado com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos



a



b



c



d

Figura 17: Macrografias da geometria triângulo com livre caminho médio de: a (0,248 mm); b (0,353 mm); c (0,605 mm); d (0,678 mm). Temperatura de queima 900°C e ciclo de queima de 60 minutos

Observou-se pela macroscopia das peças que após a queima, a geometria sofreu uma deformação assemelhando-se sempre a forma circular. Quando comparada com o fotolito projetado verificou-se que sofreu modificação na estrutura geométrica entre a produção dos fotolitos e da tela e a aplicação da decoração.

A geometria circular foi a que se manteve quase inalterada em relação aos diferentes livres caminhos médios adotados. Nas demais geometrias, quanto menor o livre caminho médio entre uma geometria e outra, a tendência foi a forma circular. As geometrias quadrada, hexagonal e triangular, após aplicação e queima, ficaram arredondadas nas suas extremidades.

A partir da fotografia dos fotolitos, determinou-se a medida da fração de área de cobertura, medida essa realizada na própria empresa que confeccionou os fotolitos com o software de análise de imagens específico para esse fim, das diferentes geometrias usadas na aplicação do esmalte vitrocerâmico depositado nas placas cerâmicas sob a forma de serigrafia plana, as quais apresentam diferentes livres caminhos médios (λ), distância entre uma geometria e outra e, conseqüentemente, com fração de área coberta (f_{ac}) também diferente, conforme já demonstrado na Tabela 4. A abaixo ilustra a situação.

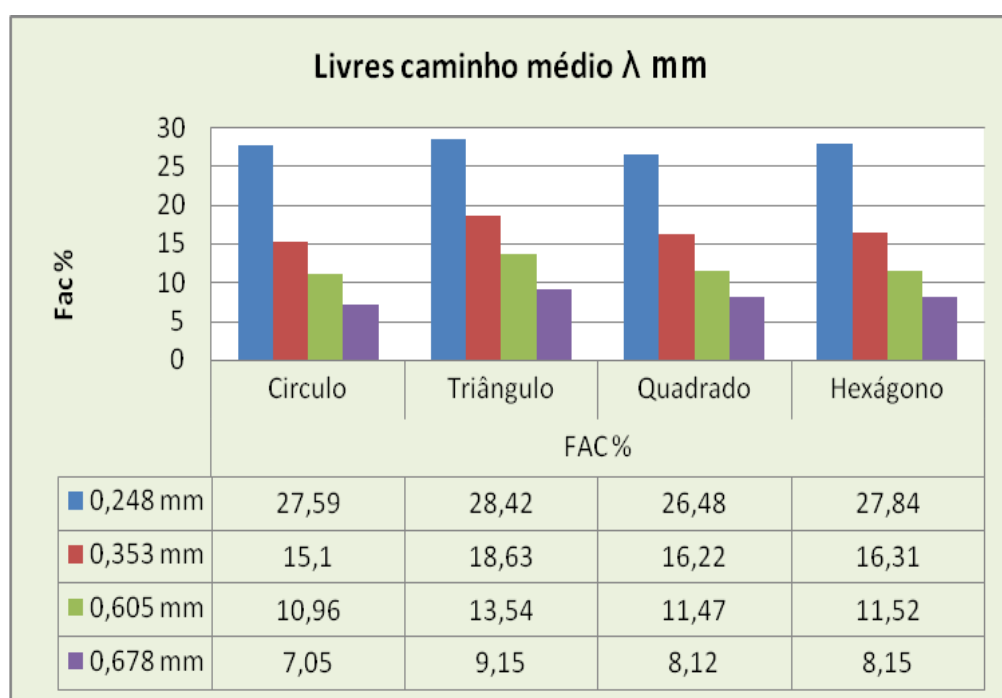


Figura 18: Fração de área de cobertura das geometrias estudadas.

De acordo com o gráfico observa-se que houve uma pequena variação na fração de área de cobertura em torno de 2% entre o mesmo livre caminho médio e sua geometria, ou seja, para o livre caminho médio constante de 0,605 mm, a fração de área de cobertura variou de 10,96% no círculo até 13,54% no hexágono. A maior variação observada foi entre o círculo e o triângulo de 15,1% para 18,63%, ou seja, 3,53% com livre caminho médio de 0,353 mm. Acredita-se que essa variação foi causada devida à própria geometria do desenho quando tratada para confecção do fotolito e confecção da tela, bem como na aplicação manual da suspensão vitrocerâmica, aplicada com uma máquina serigráfica plana.

6.2. MEDIDA DO BRILHO DO MATERIAL

O brilho do material é fator preponderante nesse trabalho. A importância de produzir um produto porcelanato brilhante, com maior resistência ao risco e ao desgaste e esteticamente bonito, foi o que impulsionou a realização do trabalho, haja vista que nosso mercado prefere pisos brilhantes aos mates. Surgiu então a necessidade de conhecer qual geometria forneceria um bom resultado. Para isso foram testadas, dentre as geometrias estudadas (circular, triangular, quadrada e hexagonal), de acordo com as referidas áreas de cobertura, qual destas geometrias apresentava maior brilho. A tabela 11 mostra o ensaio realizado com ângulos de 20°, 60° e 85°. Para confecção do gráfico e análise de resultados o ensaio com ângulo de 60° foi o que foi tomado como padrão conforme determina a norma. O resultado obtido está apresentado na figura 19 abaixo.

Tabela 11: Determinação do brilho em placas cerâmicas.

DETERMINAÇÃO DO BRILHO EM PLACAS CERÂMICAS: MÉDIA/DESVIO PADRÃO						
Amostra	Geometria Angular					
	20°		60°		85°	
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
Peça Lisa	25,3	1,6	66,6	1,7	79,1	2,8
Círculo 0,248 mm	13,7	1,1	35,5	3	21,2	4,1
Círculo 0,353 mm	19,9	1	50,6	2,9	44,1	4,2
Círculo 0,605 mm	20,6	1,3	52,9	2,6	42,7	5,5
Círculo 0,678 mm	21,3	1,4	52,7	3,3	44,3	4,6
Quadrado 0,248 mm	7,6	3,5	19,6	8,7	14,6	8,6
Quadrado 0,353 mm	10,8	1,2	26,4	2,9	23,7	3,5
Quadrado 0,605 mm	16	1,2	40,6	2,7	34,9	3,2
Quadrado 0,678 mm	19,1	0,5	47,4	1,3	38,4	2
Hexágono 0,248 mm	6,2	1,5	14,9	3,4	2,1	0,8
Hexágono 0,353 mm	12	1,4	29,9	3,8	19,4	5
Hexágono 0,605 mm	12,8	1,3	32,4	3,1	27,9	2,8
Hexágono 0,678 mm	14,5	0,6	35,7	1,2	31,1	1,9
Triângulo 0,248 mm	3,5	1,1	9,2	2,8	2,3	0,9
Triângulo 0,353 mm	8,6	1,3	21,9	3,1	14,7	3,7
Triângulo 0,605 mm	10,6	1,4	25,8	3,4	7,3	2,8
Triângulo 0,678 mm	18,4	1,2	46,9	1,9	45,6	2,4

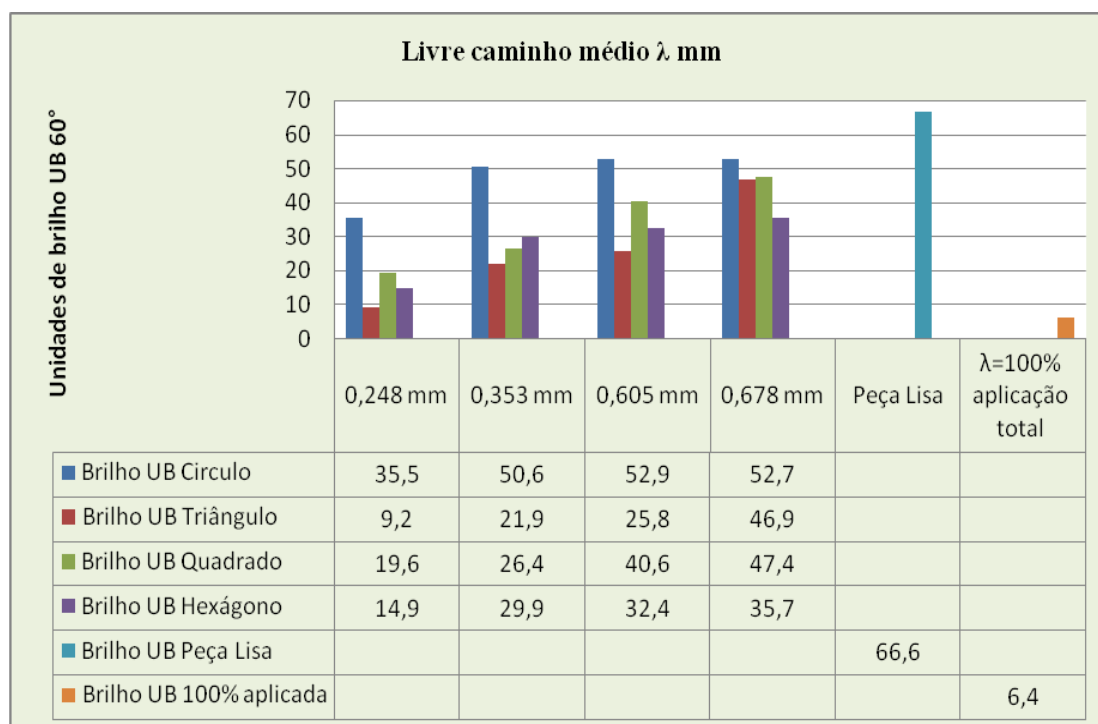


Figura 19: Resultado da medida do brilho das geometrias

A figura 19 mostra que em geral, o brilho superficial diminui com o aumento da fração de área de cobertura, quanto menor o livre caminho médio

entre uma geometria e outra, maior a fração de área de cobertura, menor o brilho superficial, já que a suspensão de esmalte com matriz vitrocerâmica não apresenta brilho apreciável.

Observa-se que a peça lisa apresenta 66,6 UB e, dentre as geometrias, a circular foi a que apresentou maior brilho em relação às demais. O brilho da geometria circular apresentou-se de maneira praticamente uniforme, com livre caminho médio de 0,353 mm, 0,605 mm e 0,678 mm.

A peça aplicada totalmente com a suspensão de esmalte, apresentou brilho em torno de 6,4 UB descaracterizando o produto como revestimento esmaltado brilhante, pois apresenta textura mate e opaca.

É importante salientar que essa aplicação serigráfica não descaracterizou o produto final, ou seja, o produto não perdeu a característica de produto brilhante, faltando ainda verificar se sua resistência ao risco e ao desgaste aumentou.

6.3. RESISTÊNCIA AO RISCO

De um modo geral, pisos que apresentam superfície brilhante são mais suscetíveis a riscos, mesmo que possuam PEI IV ou V, portanto exigem maiores cuidados durante todas as fases da construção até a colocação final do produto. O pavimento desejado nesse trabalho, além de brilho, necessita ter resistência ao risco; logo, foi realizado, em todas as peças, o ensaio de dureza mohs, que indica sua resistência ao risco, provocado pelo atrito de materiais com diferentes durezas, conforme demonstrado na figura 20.

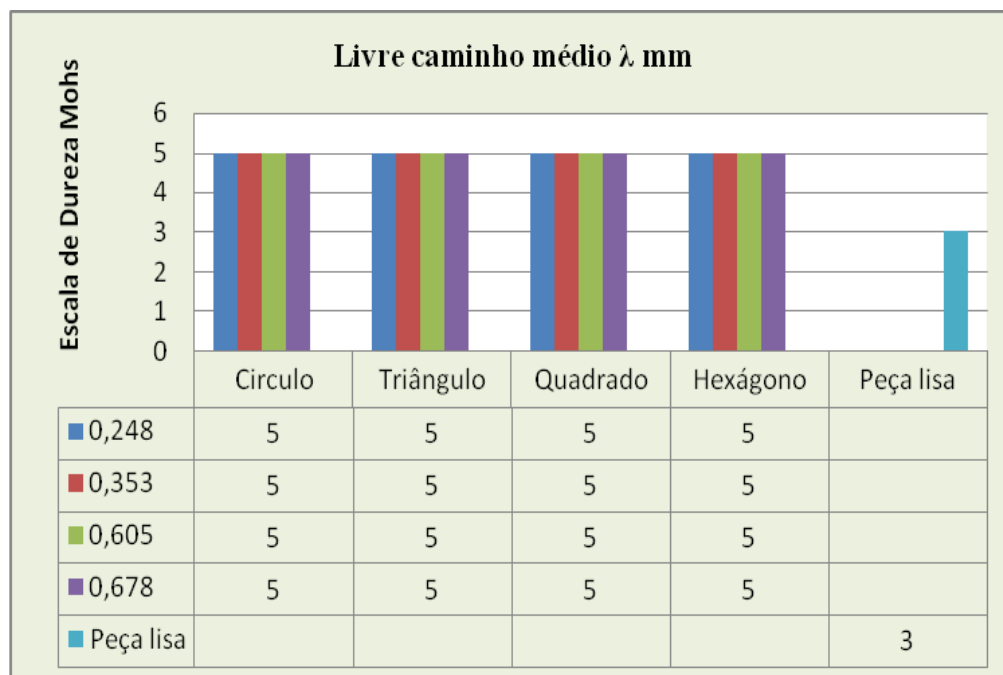


Figura 20: Resistência à dureza Mohs nas geometrias

Identificou-se que a resistência ao risco na escala mohs aumentou de 3 para 5, ou seja, a resistência ao desgaste aumentou consideravelmente, quando se comparou a peça original com as modificadas devido, principalmente, ao esmalte vitrocerâmico, sendo, em princípio, irrelevante a estrutura geométrica serigrafada na amostra e as relações de área de cobertura e livre caminho médio.

Observa-se que a suspensão com matriz vitrocerâmica foi aplicada de tal forma a impedir o contato de partículas abrasivas com a camada vidrada, permitindo que apenas o material compósito fosse riscado. Como o material compósito não apresenta brilho apreciável, o desgaste provocado na superfície do material compósito pelo elemento de desgaste não foi percebido a olho nu. Sendo assim, já que a camada vidrada não foi riscada e a camada de proteção riscada mas imperceptível a olho nu, o produto final apresentou um aumento considerável no valor de resistência ao risco na escala Mohs.

Comparando a resistência ao brilho com a resistência a dureza mohs pode-se chegar a resultados bem interessantes com fração de área de cobertura em torno de 11%, ou seja, com livre caminho médio de 0,605 mm, destacando-se a geometria circular como excelente resultado.

A elevada resistência ao desgaste por abrasão superficial dos materiais compósitos também é fundamental, neste caso, para garantir que a camada de material aplicado suporte, por um longo período, o desgaste por risco, sem que a superfície vidrada fosse atingida, preservando-a.

6.4. RESISTÊNCIA À ABRASÃO

O método de ensaio utilizado, método do PEI, para determinar a resistência à abrasão, consiste em provocar o desgaste de um material através da ação mecânica de determinada carga abrasiva e utilizar os resultados de forma comparativa.

A abrasão dos produtos, peças aplicadas com a suspensão vitrocerâmica, se manifestou de duas formas diferentes: como mudança no aspecto superficial devido a alteração sofrida pela perda de matéria e, como remoção de matéria, através do desgaste do produtos submetido aos esforços atuantes.

Com relação à resistência à abrasão, a figura 21, mostra que houve uma elevada melhora na resistência do produto final, haja vista que na peça lisa, original, tem PEI III e nas amostras serigrafadas com a suspensão do esmalte vitrocerâmico, o PEI mínimo obtido foi PEI IV e em sua maioria PEI V.

Em geral as peças PEI IV só não foram classificadas como PEI V devido ao ensaio de manchamento, pois além da análise visual para classificação como PEI V teria que passar no teste de manchamento e as mesmas apresentaram dificuldade de limpeza do agente manchante empregado nos testes.

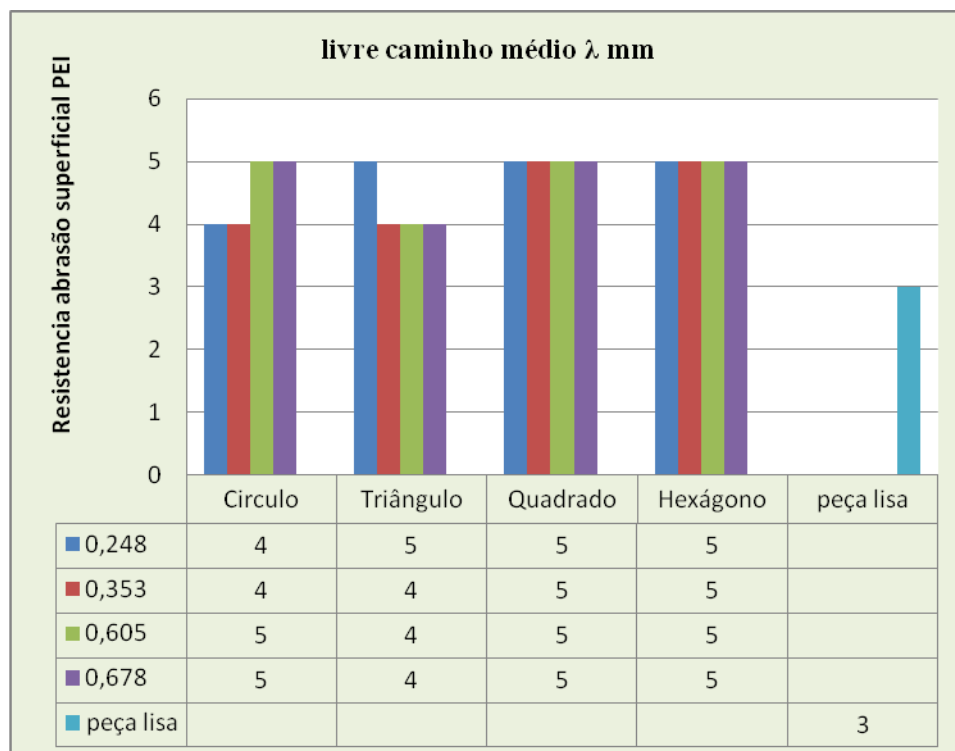


Figura 21: Resistência à abrasão superficial PEI nas geometrias

Com relação às geometrias, observa-se que o círculo apresentou PEI V com livre caminho médio de 0,605 mm e 0,678 mm. Quanto menor o livre caminho médio, maior o desgaste superficial observado nesta geometria, ou seja, menor a habilidade do material em manter sua estrutura e aparência originais sob a ação do desgaste.

Nas geometrias quadrada e hexagonal, o PEI não sofreu variação, permanecendo PEI V, mesmo quando utilizados livres caminhos médios e frações de área de cobertura diferentes.

Devido à disposição e ao seu formato, a geometria triangular foi o que apresentou menor resistência à abrasão. Através do ensaio ficou evidenciada que a geometria triangular apresentou maior porosidade e rugosidade superficial, o que facilitou a intrusão de sujeira e o conseqüente manchamento.

Após o ensaio do PEI, as peças foram submetidas ao ensaio do manchamento.

6.5. RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO DAS PLACAS CERÂMICAS ESMALTADAS PRODUZIDAS

As figuras a seguir mostram os resultados alcançados com cada produto utilizado nos testes de manchamento, aplicados sobre as peças cerâmicas acabadas.

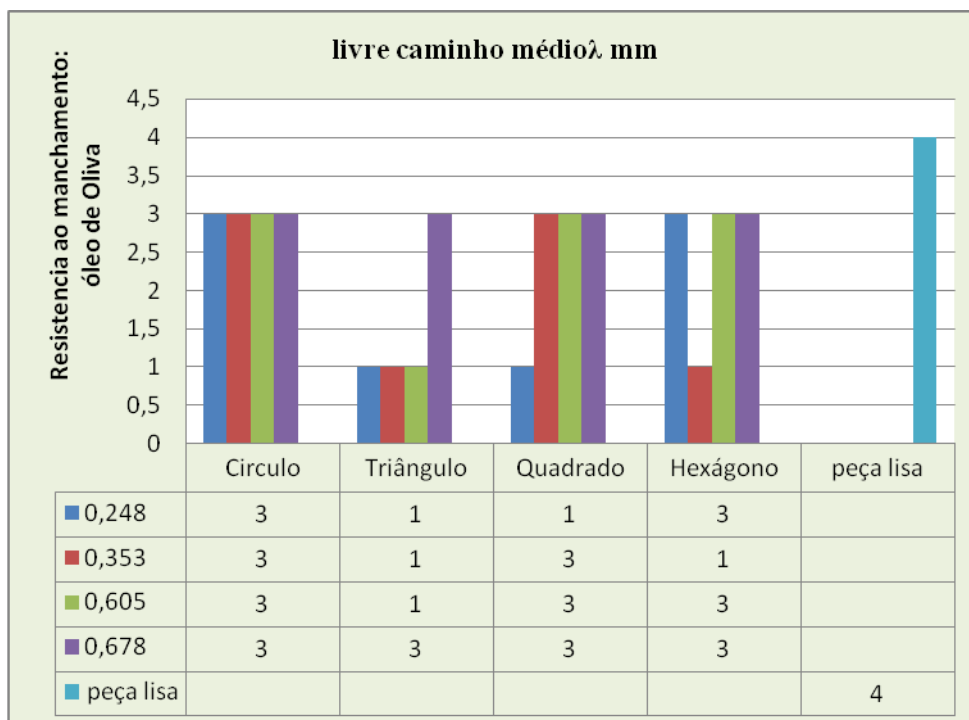


Figura 22: Resistência ao manchamento com óleo de oliva

Das geometrias utilizadas no ensaio, a que obteve maior resistência ao manchamento com óleo de oliva foi à geometria circular, independente da fração de área de cobertura e consequentemente do livre caminho médio.

As demais geometrias utilizadas apresentaram variação da resistência ao manchamento conforme a fração de área de cobertura.

Também nesse ensaio, o resultado pior em relação às geometrias estudadas como demonstrado no ensaio de PEI foi a geometria triangular.

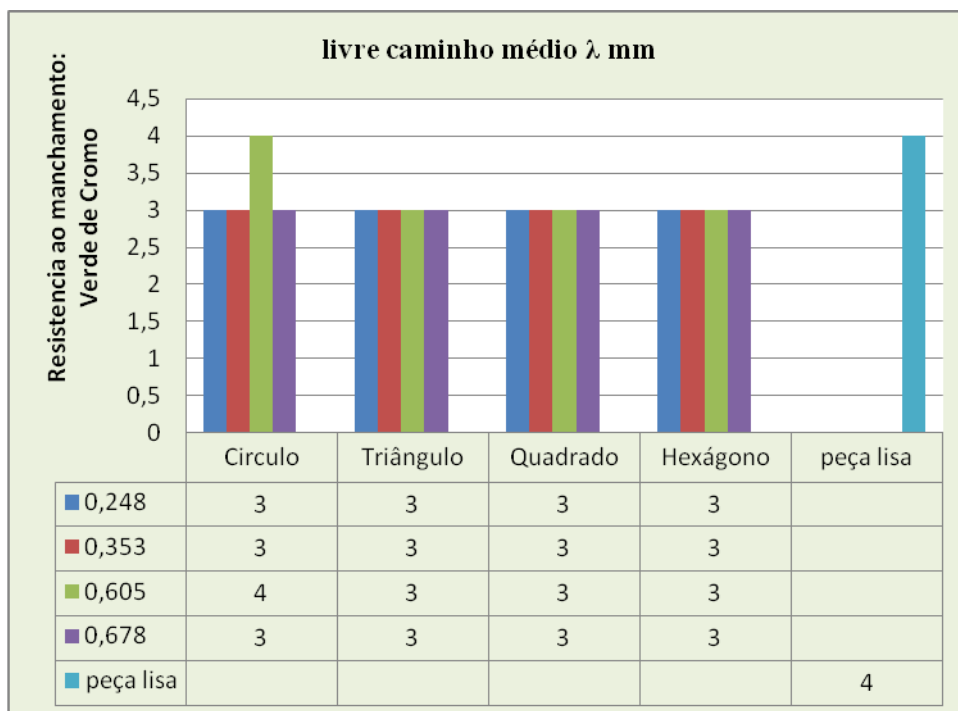


Figura 23: Resistência ao manchamento com verde cromo

Das geometrias utilizadas no ensaio, a que obteve maior resistência ao manchamento com verde cromo, foi a geometria circular, igualando-se à peça sem aplicação do vitrocerâmico com livre caminho médio de 0,605 mm, resistência 4.

As outras geometrias utilizadas apresentaram variação da resistência ao manchamento, somente quando comparadas com a geometria circular com livre caminho médio de 0,605 mm.

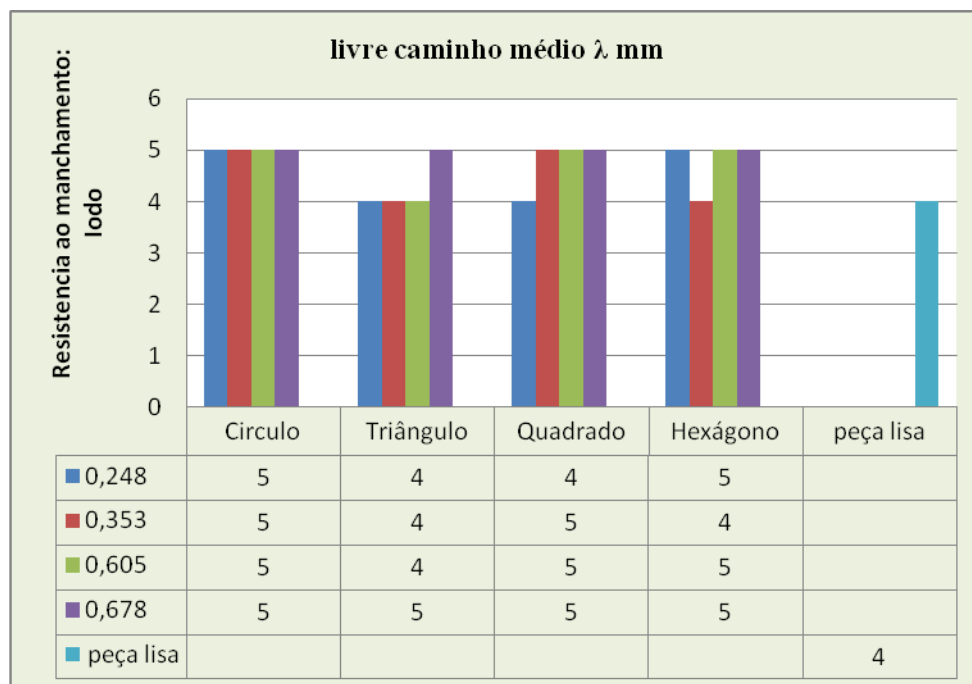


Figura 24: Resistência ao manchamento com iodo

No teste de resistência ao manchamento com iodo, todas as geometrias utilizadas neste ensaio igualaram ou superaram a amostra sem aplicação do vitrocerâmico. De forma generalizada à geometria que se destacou obtendo maior resistência ao manchamento com os diferentes espaçamentos entre as geometrias, foi a geometria circular, ou seja, no teste de manchamento com os agentes manchantes, azeite de oliva, iodo e verde de cromo, a melhor geometria, aquela que limpa com maior facilidade é a geometria circular.

6.6. MEDIDA DO COEFICIENTE DE ATRITO

A resistência ao escorregamento é uma característica mecânica que deve ser avaliada na seleção de um revestimento cerâmico, tendo-se sempre em conta a aplicação à qual será destinado. O aumento do uso de revestimentos cerâmicos em locais públicos, ambientes externos e ou úmidos resultou em uma demanda cada vez maior pelo mercado por uma elevada resistência ao escorregamento como requisito básico de segurança, do que derivam requisitos de responsabilidade civil. Para resolver este problema têm sido desenvolvidos

vidrados que permitem modificar o acabamento superficial dos revestimentos, adequando suas características de resistência ao escorregamento às exigências necessárias a qualquer tipo de aplicação. O efeito antiderrapante origina-se em parte pela devitrificação no interior do vidro vitrocerâmico de fases cristalinas do sistema.

Para medir a resistência ao atrito, as peças foram submetidas ao ensaio *tortus*, a fim de obter o coeficiente de atrito dinâmico em ensaio molhado e seco, conforme mostram os resultados das Figuras 25 e 26, a seguir.

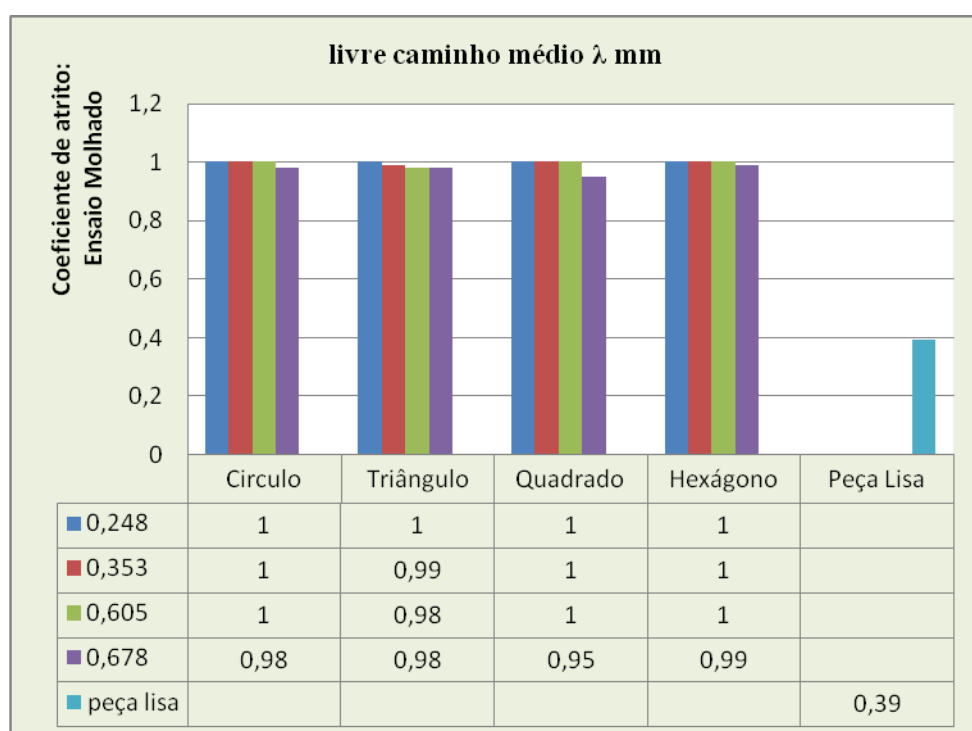


Figura 25: Coeficiente de atrito dinâmico (ensaio molhado)

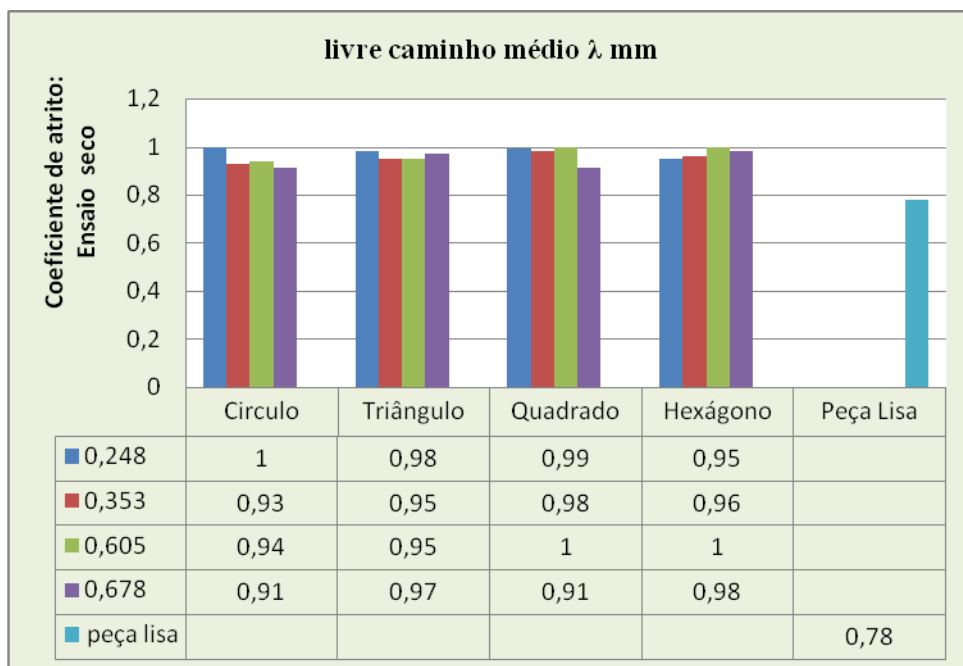


Figura 26: Coeficiente de atrito dinâmico (ensaio seco)

O efeito característico de material antiderrapante das peças aplicadas com a suspensão de esmalte de matriz vitrocerâmica, foi obtido através da determinação do coeficiente de atrito, tanto no ensaio molhado como no ensaio seco. Verificou-se que o coeficiente de atrito aumentou consideravelmente, quando comparado à peça lisa, sendo a princípio irrelevante a geometria bem como a fração de área de cobertura utilizada.

Coeficientes de atrito menores que 0,4 são indicados para uso em instalações normais e coeficientes de atrito maior e ou igual a 0,4 são recomendados para o uso onde se requer maior resistência ao escorregamento, em locais de alto tráfego, ao redor de piscina são exemplos de ambientes em que se faz necessário material antiderrapante.

Mediante análise geral dos ensaios realizados, como visto nos resultados obtidos, na maioria dos ensaios realizados visando obter um piso brilhante, com maior resistência ao risco, PEI, manchamento e antiderrapante, a geometria mais indicada é a geometria circular. A melhor relação brilho versus risco nessa geometria é com livre caminho médio de 0,605 mm e fração de área de cobertura de 11% , nessa faixa o brilho obtido foi de 52,9 UB comparado com a peça lisa que apresenta 66,6 UB, sem perder a característica de piso brilhante. A resistência ao risco subiu de 3 na peça lisa, para 5 na peça aplicada com material

compósito vitrocerâmico na forma de tinta serigráfica. A resistência a abrasão pelo método do PEI passou de classe 3 peça lisa para classe 5 peça decorada. A resistência ao manchamento também aumentou independente do agente manchante utilizado nesse estudo. A característica de produto antiderrapante foi confirmada pelo ensaio da determinação do coeficiente de atrito onde se observa que a peça sem decoração no ensaio molhado tem um coeficiente de atrito de 0,39 e a peça decorada um coeficiente de atrito igual a 1, confirmando o produto para uso em locais que necessitam resistência ao escorregamento.

7. CONCLUSÃO

Um estudo para avaliar a influência da geometria da camada vitrocerâmica nas características superficiais de placas de grês porcelanato foi realizado.

A análise microscópica das peças mostrou que houve alteração da estrutura das geometrias, que impuseram formato diferenciado dos previstos inicialmente, aproximando-se, em muitos casos, da estrutura circular. Acredita-se que essa alteração foi devida, em parte, a fabricação do próprio fotolito, onde o tipo de retícula usado de pontos redondos e opacos (negros), uma vez que um ponto quebrado, cinza ou com sombra ao redor do ponto poderia dar problemas de revelação nas matrizes serigráficas e variação de tonalidade de uma produção para outra, outra parte, da revelação das telas por se tratar de pontos milimétricos em uma malha cuja angulação usada foi a de 45 e com certeza ao processo de serigrafia manual onde por mais que fossem tomados os cuidados em relação a aplicação, densidade $1,8 \text{ g/cm}^3$, tempo de escoamento de 55 segundos, parte do desenho se deformou, essa deformação só foi observada após a macroscopia das peças. Como o vitrocerâmico é um material mais duro que o esmalte da peça aplicada, foi descartada mudanças referentes a pós queima das peças aplicadas com a suspensão vitrocerâmica, isto é descartou-se imperfeições das geometrias devidas a interação da suspensão com o esmalte. Nos diferentes livres caminhos médios adotados nos testes, a geometria que se manteve inalterada foi a circular; para as demais geometrias, quanto menor o livre caminho médio entre uma geometria e outra, todas tenderam a ficar em formato de círculo, ficando arredondados nas suas extremidades. Houve uma pequena variação na fração de área de cobertura em torno de 2% entre o mesmo livre caminho médio e sua geometria, ou seja, para o livre caminho médio constante de 0,605 mm, a fração de área de cobertura variou de 10,96% no círculo até 13,54% no triângulo.

Os testes para saber qual destas geometrias apresentava maior brilho, resultou que a circular foi a que apresentou maior brilho em relação às demais. O brilho da geometria circular apresentou-se de maneira praticamente uniforme, com livre caminho médio de 0,353 mm, 0,605 mm e 0,678 mm. A melhor relação

brilho versus risco nessa geometria é com livre caminho médio de 0,605 mm e fração de área de cobertura de 11% , nessa faixa o brilho obtido foi de 52,9 UB comparado com a peça lisa que apresenta 66,6 UB, sem perder a característica de piso brilhante.

Nos ensaios de resistência à dureza mohs, identificou-se que a resistência ao risco aumentou consideravelmente, quando se comparou a peça original com as modificadas, devido, principalmente, ao esmalte vitrocerâmico, sendo, em princípio, irrelevantes a estrutura geométrica serigrafada na amostra e as relações de área de cobertura e livre caminho médio.

Com relação à resistência à abrasão, observa-se resultados excelentes, haja vista que na peça original o PEI era III e, nas amostras serigrafadas com a suspensão do esmalte vitrocerâmico, o PEI mínimo foi IV e em sua maioria PEI V.

Nos testes de manchamento com azeite de oliva, iodo e verde de cromo a geometria circular com livre caminho médio de 0,605 apresentou o melhor resultado. A antiderrapância das peças obtidas através da determinação do coeficiente de atrito, tanto no ensaio molhado como no ensaio seco, aumentou consideravelmente, quando comparadas à peça lisa, não importando a geometria nem a fração de área coberta utilizada.

Em suma, na maioria dos ensaios realizados para a obtenção um piso brilhante, com maior resistência ao risco, PEI, manchamento e que mantenha a característica antiderrapante, a geometria mais indicada é a circular.

Portanto, quanto às possibilidades de aplicação destes conhecimentos na indústria cerâmica, com o intuito de fabricar um produto com brilho e mais resistente ao risco, a manchas e à abrasão, mantendo a característica, de segurança, propriedade antiderrapante, fica claro que a escolha da geometria circular apresenta algumas vantagens quando comparada às outras geometrias analisadas neste estudo, pois o preenchimento do esmalte vitrocerâmico, por ser uma pasta serigráfica viscosa, adapta-se naturalmente às estruturas tensionais de distribuição uniforme que é o caso da distribuição esférica.

Considerando ainda a aplicabilidade dos resultados aqui alcançados, tanto na pesquisa como na indústria cerâmica, este trabalho torna-se importante ao estabelecer relação com os resultados obtidos por Montedo (2005). Isto porque, com futuras pesquisas, inclusive para estabelecer a viabilidade econômica da

aplicação destes resultados em escala industrial, ensaia continuidade à pesquisa de Montedo, contribuindo para o desenvolvimento de revestimento cerâmico com cada vez mais qualidade e que se destaque (e destaque a indústria e a pesquisa catarinense) no mercado nacional e internacional. Desta forma, fica evidente que a pesquisa científica acadêmica realiza-se em função da melhoria das mais variadas atividades da sociedade humana, influenciando, neste caso, desde a economia até a estética e a segurança no trato com revestimentos cerâmicos.

8. REFERÊNCIAS

ABITANTE, A. L. R. **Estimativa da Vida Útil de Placas Cerâmicas Esmaltadas Solicitadas por Abrasão Através de Ensaios Acelerados**. Porto Alegre: UFRGS, tese, 2004.

AMORÓS, JOSE LUIZ: **Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectiva. Parte II**. Revista Cerâmica Industrial. novembro/dezembro/2001

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO – ANFACER. **Números do setor**. Disponível em <http://WWW.anfacer.org.br>. Acesso 30 março 2011

ASTM D523. **Standart Test Method for Specular Gloss**. USA: American Society for Testing and Materials; 1994.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, McGraw-Hill, 1997.

BERTO, Arnaldo Moreno. **Adequação das Propriedades de Tintas e Esmalte aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas Parte II: Decoração**. Revista Cerâmica Industrial. Novembro/dezembro 2000.

BENLLOCH, Agustín Escardino. **Vidrados Cerâmicos de Natureza. Vitrocristalina: Parte I**. Revista Cerâmica Industrial. Março/abril.2001.

BÖRDER, C. **Análise do Coeficiente de Atrito no Ensaio do Anel para o Forjamento a quente**. São Paulo: USP, Dissertação, 2005.

CABRAL JUNIOR, M. et al. A indústria de colorifícios no Brasil: **situação atual e perspectivas futuras**. Cerâmica industrial, v.15, p.13-18, 2010

CAMPANTE, E.F. **O Conceito de Antiderrapante e o Desempenho de Pisos Cerâmicos**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, dissertação; 1996.

COSTA, Jorge Alberto. **Caracterização dos argilo minerais em matéria prima cerâmica da formação Rio do Rastro, bacia do Paraná, nos municípios de turvo e meleiro, sudeste de Santa Catarina**. Porto Alegre, UFRGS, Dissertação de Mestrado em; 2010.

DE RICK, J. C. **Slipperiness of Foor Surfaces and Measurement of the Coefficient of Friction**. Cerâmica ACTA, v.3, n. 4-5; 1991.

DIAS, L. L. et al. **Análise Crítica do Ensaio de Determinação da Resistência à Abrasão Superficial**. Brasil: Centro de Inovação Tecnológica em Cerâmica do Centro Cerâmico - CITEC/CCB; 2005.

JUNIOR, Maris Cabral, Boschi, Anselmo Ortega, Motta, José Francisco Marciano, Tanno, Sintoni, Aynton, Coleho, Jose Mario. **Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil**. Revista Cerâmica Industrial. Maio/junho 2010.

KINGERY, W.D. et al. **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 2nd edition; 1976.

LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. **Vidrados Vitrocerâmicos para Queima Rápida**.

Cerâmica Industrial, V. 1, n. 3, p. 31-34, jul/ago. 1996.

LEONELLI, C. et al. **Application of Glass-Ceramic to Ceramic Tile Industry**. Proceedings of the 100th Acers, Annual meeting, Cincinnati, may. 1998.

MARTINEZ, Felix. **Variação de Tonalidade. Design e Fotolitos**. Revista Cerâmica Industrial. dezembro/janeiro 1999.

MARTINEZ, J.R.J. Rincón, M. P. Beneto, J. Juárez, C. Cabezón. **Desenvolvimento de Vidrados Vitrocerâmicos com Propriedades Antiderrapantes para Placas de Grês Porcelânico**. Revista Cerâmica Industrial. Março/abril. 2009.

MENEGAZZO, A. P. et al. **Comparação da Resistência ao Manchar de Placas Cerâmicas para Revestimento, Avaliada por Procedimento de Ensaio das normas NBR, ASTM E SASO**. São Carlos - SP: CITEC/CCB; 2005.

MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. Florianópolis: UFSC, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais; 2005.

MÜLLER, G. et al. The Scientific Basis. In: BACH H. **Low Thermal Expansion Glass**

Ceramics. Germany, Springer, 1995, Cap. 2, p. 13-50.

MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials –**

Fundamentals and Applications. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 250.

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. Elasticity and Viscoelasticity. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1999, Cap. 2, p. 57-68.

NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. **El Vidrio**. 2^a ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. p. 47-123.

NETO, B.B; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria – 2^a ed.**- Campinas, SP: Editora da UNICAMP; 2003.

OLIVEIRA, A. P. N. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . Modena: Tese de Doutorado, Douttorato di Ricerca in Ingegneria dell'Informazione e dei Materiali, Università Degli Studi di Modena; 1994.

OLIVEIRA, A.P.N. de. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri- vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . Modena, 1997. 94 p. Tese de Doutorado, Douttorato di Ricerca in Ingegneria dell'Informazione e dei Materiali, Università Degli Studi di Modena.

OLIVEIRA, A.P.N. et al. **Crystallisation kinetics of a $2.3\text{Li}_2\text{O-1.1ZrO}_2\text{-6.6SiO}_2$ glass**. Phys. Chem. Glasses, v. 41, n. 2; 2000.

OLIVEIRA, A.P.N. et al. **Properties of glasses belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system**. Phys. Chem. Glasses, v. 39, n. 4; 1998.

OLIVEIRA, A.P.N. et al. **Placas Ceramicas Esmaltadas com fina camada vitroceramica obtida por biqueima rápida**. Revista Ceramica Industrial. Março/abril.2000

OLIVEIRA, A.P.N., MONTEDO, Oscar Rubem Klegues. **Esmates Vitrocerâmicos: Características e Soluções Técnicas**. Revista Ceramica Industrial. Maio/junho 2007.

PAVELESCU, D.; TUDOR, A. **The Sliding Friction Coefficient – its evolution and usefulness**. Wear: 1987, v.120, n.3, p.321-325.

RABINOVICH, E.M. **Cordierite Glass-Ceramics produced by Sintering**. In: SIMMONS, J.H., UHLMANN, D.R., BEALL, G.H. **Advances in Ceramics**. American Ceramic Society, Columbus, 1982, v. 4. p. 327-33.

RABINOVICH, E.M. **Review – Preparation of glass by sintering**. Journal of Materials Science, n. 391, p. 4259-4297. 1985.

RAWLINGS, R.D. Glass-ceramics matrix composites. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 185-200.

RINCÓN, J.M. **Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses**. Polym.- Plast. Technol. Eng., Marcel Dekker, Inc., n. 31 (3&4), p. 309-357. 1992.

RINCÓN, J.M.; ROMERO, M. **Glass-Ceramics as Building Materials**. Materiales de Construcción, v. 46, n. 242-243, p. 91-106. 1996.

SANCHES E. **Materias Primas para Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos**. Revista Cerâmica Industrial. Maio/agosto de 1997.

STOCH, L. Crystal-chemistry of crystallization phenomena in glass-ceramics. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 41-64.

STRNAD, Z. Characteristics of glass-ceramic materials. **Glass-Ceramic Materials**. New York, Elsevier, 1986. 268 p.

STRNAD, Z. Volume and surface crystallization during formation of glass-ceramic materials. In: MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; RINCÓN, J.M. **Glass-Ceramic Materials – Fundamentals and Applications**. Modena, Mucchi Editore, 1997. p. 69- 75.

UENO, O. K. **Avaliação Metrológica de um Sistema Medição do Coeficiente de Arito em Pisos Cerâmicos**. Florianópolis: dissertação, UFSC, 1999.

VIEIRA, Carlos Mauricio F. Holanda, Jose Nilson F, Pinatti, Daltro G. **Placas Cerâmicas uma Introdução**. Vértices, ano 1 n°1 dez. 1997.